ĮVADAS
Į ANALITINĘ CHEMIJĄ

PRAKTIKOS DARBŲ VADOVĖLIS

Parašė

Filypas Butkevičius

Vytauto Didžiojo Universiteto e. o. profesorius

Kaunas Akc. „Spindulio" B-vės spaustuvė 1932

ĮVADAS
Į ANALITINĘ CHEMIJĄ

PRAKTIKOS DARBŲ VADOVĖLIS

Parašė

Filypas Butkevičius

Vytauto Didžiojo Universiteto e. o. profesorius

Kaunas Akc. „Spindulio" B-vės spaustuvė **1932**

Turinys.

I Dalis — Rūgštys.

Pusl.

Bendrosios rūgščių savybės 1
Druskos rūgštis, chloridai 4
Bromidai 5
Jodidai 6
Chloridų, bromidų, jodidų mišinio tyrimas 7
Azoto rūgštis, nitratai 9
Oksidacijos bei redukcijos reakcijų lygtys 10
Sieros rūgštis, sulfatai 14
Fosforo rūgštis, fosfatai 16
Anglies rūgštis, karbonatai 17
Sulfidinė rūgštis, sulfidai 19
Silicio rūgštis, silikatai 21
Rūgščių tyrimo eiga 23

II Dalis — Metalai.

Sidabras 26
Švinas 28
Gyvsidabris 29
Pirmoji analitinė grupė 32
Pirmosios grupės atskyrimas 32
Pirmosios grupės tyrimas 33
Pirmosios grupės schema 34

Varis 34
Bismutas 36
Arsenikas 38
Alavas 42
Stibis 45

Antroji analitinė grupė 47
Antrosios grupės atskyrimas 47
Antrosios grupės tyrimas, neatskyrus jos nuo trečiosios, ketvirtosios ir penktosios grupių 48
Antrosios grupės schema 51
Antrosios grupės tyrimas, atskyrus ją nuo visų kitų grupių . 52

Aliuminis 53
Chromas 55
Geležis 59
Manganas 61
Cinkas 63
Nikelis 65
Trečioji analitinė grupė 67
Trečiosios grupės atskyrimas 67
Trečiosios grupės tyrimas, neatskyrus jos nuo antrosios, ketvirtosios ir penktosios grupių 67
Trečiosios grupės schema 70
Trečiosios grupės tyrimas, atskyrus ją nuo visų kitų grupių . 71

Baris 72
Kalcis 73
Magnis 74
Ketvirtoji analitinė grupė 76
Ketvirtosios grupės atskyrimas 77
Ketvirtosios grupės atskyrimas, fosforo rūgšties esant 78
Ketvirtosios grupės tyrimas 78
Ketvirtosios grupės schema 79

Natris 80
Kalis 80
Amonis 81
Penktoji analitinė grupė 82
Kalio ir natrio atskyrimas 83
Penktosios grupės tyrimas 83
Penktosios grupės schema 84

I Dalis — Rūgštys.

Bendrosios rūgščių savybės.

§ 1. *Rūgštyse visuomet yra tokio hidrogeno, kuris pigiai duodasi metalo pavaduojamas.*

Reakcijos atlikimas. — Padėsime į mėgintuvėlį metalinio cinko-Zn gabalėlį ir užpilsime druskos rūgšties-HCl. Tuojau ima eiti dujų burbulėliai. Uždegsime surinktąsias kitame mėgintuvėly (laikomame dugnu viršun) dujas. Jei oro nebepaliktų, dujos dega ramiai. Degimo produktas — vanduo (ant mėgintuvėlio sienelių galima pastebėti skysto vandens lašeliai); tai rodo dujose tikrai buvus hidrogeno-H_2.

Palaidas hidrogenas atsirado reakcijoj:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow .$$

§ 2. *Rūgštys veikia lakmų — nudažo raudona spalva.*

Reakcijos atlikimas. — Į mėgintuvėlį pila truputį praskiestos rūgšties (druskos rūgšties, sieros rūgšties, azoto rūgšties, acto rūgšties ar pan.), o paskui, pasinaudodami stikline lazdele, ima rūgšties 1 — 2 lašus ir uždeda ant mėlyno lakmaus popierėlio. Tuojau atsiranda raudona spalva.

Manoma, kad toksai rūgščių veikimas lakmaus atžvilgiu (lygiai kaip ir metalų atžvilgiu, bendrai imant) pareina nuo rūgščių atpalaiduojamųjų hidrogeno jonų-$\overset{+}{H}$.

Hidrogeno jonų atsiranda šitaip:

$$HCl = \overset{+}{H} + \overset{-}{Cl};\ HNO_3 = \overset{+}{H} + \overset{-}{NO_3};\ H_2SO_4 = 2\overset{+}{H} + \overset{--}{SO_4}.$$

Toksai susiskaidymas į jonus vadinasi elektrolitinė disociacija (ji vyksta ir nėsant elektros srovės!).

Manoma, kad visoms rūgštims charakteringas yra hidrogenas jonas-$\overset{+}{H}$, kad visų rūgščių vandeniniuose tirpaluose susidaro šių

jonų tam tikra koncentracija. Juo stipresnė yra rūgštis, juo geriau susiskaido į jonus. Visai silpnos rūgštys labai menkai tesusiskaido į jonus; taigi, silpnų rūgščių tirpaluose gali būti tik labai maža hidrogeno jonų koncentracija*)-$\left[\overset{+}{H}\right]$. Taip, antai, anglies rūgšties tirpale negali būti daugiau, negu $10^{-3,9}$ gramjono hidrogeno jonų-$\overset{+}{H}$ viename litre — anglies rūgštis yra viena silpniausiųjų rūgščių.

Šarmų elektrolitinė disociacija yra visai kitokia: manoma, kad ji vyksta, antai, šitaip:

$$NaOH = \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH};\ KOH = \overset{+}{K} + \overset{-}{OH};\ NH_4OH = \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH}.$$

Ir šarmų būna stiprių ($NaOH$, KOH, $Ba(OH)_2$) ar silpnų (NH_4OH).

Svarbu pažymėti, kad ir vanduo-H_2O skaidosi į hidrogeno jonus-$\overset{+}{H}$ bei hidroksilo jonus-$\overset{-}{OH}$; tik tokių jonų gryname vandeny gali tebūti nepaprastai maža koncentracija ir būtent: gryname vandeny $\left[\overset{+}{H}\right] = \left[\overset{-}{OH}\right] = 10^{-7}$ gramjonų (22° C.).

Vandens elektrolitinė disociacija:

$$H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH},$$

gali tevykti tik minimaliais kiekiais. Taigi, $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{OH}$ jonai gali, bendrai imant, koegzistuoti vieni greta kitų, tik minimaliomis koncentracijomis; o jeigu tokių jonų būtų suleista kiek daugiau, jie tuojau asociuojasi, sudarydami neutralaus vandens molekulas:

$$\overset{+}{H} + \overset{-}{OH} = H_2O.$$

Ši reakcija yra neutralizacijos reakcija.

§ 3. *Neutralizacijos reakcijos atlikimas.* — Paimsime prask. (2-N) druskos rūgšties-HCl $\frac{1}{8}$ mėgintuvėlio, pridėsime tiek pat prask. (2-N) natrio šarmų-NaOH. Mišinys rodo neutralią lakmaus popierėlio atžvilgiu reakciją, atseit raudonas lak-

*) Koncentracijos čia išreiškiamos gramjonų skaičiumi viename tirpalo litre. Taip, antai, jei rašoma $\left[\overset{+}{H}\right] = 1$, ar $\left[\overset{-}{OH}\right] = 1$, tai reikia suprasti, kad tirpalo viename litre hidrogeno jonų yra 1 gramas, hidroksilo jonų 17 gramų.

maus popierėlis nebemėlynuoja, o mėlynas lakmaus popierėlis neberausta; dažniausiai tai įvyksta ne iš karto, bet dar pridėjus į dirbamąjį mišinį truputį šarmų ar rūgšties.

Reakcijos išdavas: pranyksta hidrogeno jonai-$\overset{+}{H}$ ir hidroksilo jonai-$\overset{-}{OH}$:

$$\left(\overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}\right) + \left(\overset{+}{H} + \overset{-}{Cl}\right) = \overset{+}{Na} + \overset{-}{Cl} + H_2O,$$

arba bendrai bet kurių rūgščių ir šarmų esant:

$$\overset{-}{OH} + \overset{+}{H} = H_2O.$$

§ 4. *Rūgščių anionų skirtingumas.*

Reakcijos atlikimas. — Paimsime į 2 mėgintuvėlius sidabro nitrato-$AgNO_3$ mažais kiekiais, paskui pridėsime į vieną mėgintuvėlį sieros rūgšties-H_2SO_4, o į antrą mėgintuvėlį druskos rūgšties-HCl. Tuojau pastebėsime, jog pirmame mėgintuvėly matomų permainų neįvyko, o antrame — pasidarė baltų drumzlių.

Kadangi ir druskos rūgšty-HCl ir sieros rūgšty-H_2SO_4 yra tų pačių teigiamųjų hidrogeno jonų (kationų)-$\overset{+}{H}$, tai nevienodas šių rūgščių veikimas sidabro nitrato atžvilgiu pareina nuo rūgščių neigiamųjų jonų, kitaip sakant, anionų*) — $\overset{--}{SO_4}$, $\overset{-}{Cl}$. Taigi, rūgštys, visuomet turėdamos hidrogeno, skiriasi viena nuo kitos savo anionais ($\overset{-}{Cl}$, $\overset{--}{SO_4}$, $\overset{-}{NO_3}$).

Pastabos. — (i) Druskos (NaCl, $ZnCl_2$, $AgNO_3$), ištirpusios vandeny, padaro: a) metalinių jonų — $\overset{+}{Na}$, $\overset{++}{Zn}$, $\overset{+}{Ag}$, b) rūgščių anionų — $\overset{-}{Cl}$, $\overset{-}{NO_3}$. Pažymėtina, kad druskų daugelis puikiai disociuojasi į jonus, vadinasi, dažnai druskos yra stiprūs elektrolitai ir jų patiekiamosios jonų (kationų bei anionų) koncentracijos gali būti labai didelės.

---

*) Anionai yra tai pavieniai atomai ar keleto atomų grupės ir dar tam tikras elektronų perteklius, dėl šio elektronų pertekliaus anionai ir yra „neigiamieji jonai", tai ir pažymima, dedant aniono formulos viršuje atatinkamą minuso ženklų skaičių.

Kationai yra tai pavieniai atomai ar keleto atomų grupės, netekusios tam tikrų elektronų kiekį, dėl šio elektronų nedatekliaus kationai ir yra „teigiamieji jonai"; tai ir pažymima, dedant kationo formulos viršuje atatinkamą pliuso ženklų skaičių.

(ii) Iš anksčiau sakyto eina, jog, pavyzdžiui, chlorido jonas-$\bar{Cl}$ gali būti šitaip charakterizuojamas: a) sudaro stiprią rūgštį (HCl), b) su sidabro jonu-$\overset{+}{Ag}$ padaro baltą, netirpų sidabro chloridą-AgCl.

Druskos rūgštis-HCl, chloridai.

§ 5. *Druskos rūgšties*-HCl *gaminimas.* — Paimsime į mėgintuvėlį sausos druskos NaCl žiupsnelį, pridėsime keletą lašų konc. sieros rūgšties-H_2SO_4 ir pašildisime:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl\uparrow + NaHSO_4.$$

Pasidariusias dujas (HCl) ištirsime lakmaus popierėliu (nusidažo raudonai).

§ 6. *Palaido chloro*-Cl_2 *gaminimas.* — Paimsime į mėgintuvėlį truputį mangano 2-oksido-MnO_2 miltelių, apipilsime 1 — 2 ccm konc. druskos rūgšties. Netrukus ima eiti geltonai žalsvos dujos (Cl_2). Jų pagauti užkemšame mėgintuvėlį kamščiu, į kurį yra įstatytas sulenktas stiklinis vamzdelis. Šio vamzdelio antrą galą įkišame į kitą mėgintuvėlį, kuriame yra truputis vandens. Chloro dujos iš dalies ištirpsta vandeny ir tuo būdu gaunamas „chloro vanduo".

$$MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2\uparrow;$$

arba: $MnO_2 + 4\overset{+}{H} + 4\bar{Cl} = \overset{++}{Mn} + 2\bar{Cl} + 2H_2O + Cl_2\uparrow.$

§ 7. *Palaido chloro*-Cl_2 *reakcijos.* — (i) Suleidžiant organinius dažus (indigo, chemiškojo pieštuko dažus ir pan.) su „chloro vandeniu", dažų spalva pranyksta.

(ii) Suleidžiant kalio jodido-KJ ar kalio bromido-KBr tirpalą su „chloro vandeniu", atsiranda palaidas jodas ar bromas ir ryšiumi su šiuo dirbamasis tirpalas nusidažo rusvai ar geltonai:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2;\ 2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2;$$

arba: $2\bar{Br} + Cl_2 = 2\bar{Cl} + Br_2;\ 2\bar{J} + Cl_2 = 2\bar{Cl} + J_2.$

§ 8. *Chlorido jonas*-$\bar{Cl}$ *sudaro netirpų ir baltos spalvos sidabro chloridą*-AgCl:

$HCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + HNO_3$; $NaCl + AgNO_3 = AgCl\downarrow + NaNO_3$:

$ZnCl_2 + 2AgNO_3 = Zn(NO_3)_2 + 2AgCl\downarrow$ ir t. t.;

arba bendrai: $\bar{Cl} + \overset{+}{Ag} = AgCl\downarrow$.

Sidabro chlorido-AgCl *savybės.* — (i) Labai menkai tetirpsta vandeny (2 mgr. 1 litre 25° C).

(ii) Rūgštys visai silpnai tetirpdo sidabro chloridą, tačiau konc. druskos rūgšty sidabro chloridas ištirpsta.

(iii) Ištirpsta amoniake, nors ir labai praskiestame, nes čia susidaro tirpi kompleksinė druska-sidabro diamoniako chloridas:

$$AgCl + 2NH_3 = [Ag(NH_3)_2]Cl,$$

kitaip sakant, čia pasidaro kompleksinis sidabro diamoniako jonas:

$$\overset{+}{Ag} + 2NH_3 = \left[Ag(NH_3)_2\right]^{+}.$$

(iv) Ištirpsta amonio karbonate-$(NH_4)_2CO_3$, kuris vandeny padaro kiek palaido amoniako:

$$(NH_4)_2CO_3 = 2NH_3 + CO_2 + H_2O,$$

o amoniakas veikia čia anksčiau (žiūr. (iii)) nurodytu būdu.

Pastaba. — Azoto rūgštis-HNO_3 suardo tirpų sidabro diamoniako chloridą-$[Ag(NH_3)_2]Cl$, išskirdama sidabro chlorido-AgCl nuosėdas:

$$[Ag(NH_3)_2]Cl + 2HNO_3 = AgCl\downarrow + 2NH_4NO_3.$$

Kitos rūgštys veikia panašiu būdu.

Bromidai.

§ 9. *Bromido jonas*-Br *sudaro netirpų ir gelsvos spalvos sidabro bromidą*-AgBr:

$KBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + KNO_3$; $NaBr + AgNO_3 = AgBr\downarrow + NaNO_3$;

arba bendrai: $\bar{Br} + \overset{+}{Ag} = AgBr\downarrow$.

Sidabro bromido-AgBr *savybės.* — (i) Dar menkiau negu sidabro chloridas tetirpsta vandeny (0,1 mgr. 1 litre 20° C) ir rūgštyse.

(ii) Ištirpsta amoniake, jei tik amoniako koncentracija yra gana didelė.

(iii) Netirpsta amonio karbonate.

§ 10. *Palaido bromo*-Br_2 *pagaminimas ir savybės.* — (i) *Pagaminimas.* — Bromido (NaBr, KBr, $ZnBr_2$) tirpalą suleidžia su druskos rūgštimi (lakmus turi rodyti rūgščią reakciją), paskui pripila „chloro vandens". Mišinys įgauna geltoną spalvą, kadangi pasidaro palaido bromo-Br_2:

$$2KBr + Cl_2 = 2KCl + Br_2;\ 2NaBr + Cl_2 = 2NaCl + Br_2,$$
$$ZnBr_2 + Cl_2 = ZnCl_2 + Br_2;$$

arba bendrai: $2\bar{B}r + Cl_2 = Br_2 + 2\bar{C}l$.

(ii) *Savybės.* — Palaidas bromas-Br_2 puikiai ištirpsta anglies 2-sulfide-CS_2, o vandeny tik pusėtinai, todėl anglies 2-sulfidas ekstraguoja bromą iš jo vandeninių tirpalų ir pats nusidažo geltonai ar net raudonai. Palaidas bromas lygiai, kaip ir palaidas chloras, suardo organinius dažus.

Jodidai.

§ 11. *Jodido jonas*-$\bar{J}$ *sudaro netirpų ir geltonos spalvos sidabro jodidą*-AgJ:

$$KJ + AgNO_3 = AgJ\downarrow + KNO_3;\ NaJ + AgNO_3 = AgJ\downarrow + NaNO_3;$$

arba bendrai: $\bar{J} + \overset{+}{Ag} = AgJ\downarrow$.

Sidabro jodido-AgJ *savybės.* — (i) Dar menkiau negu sidabro bromidas tetirpsta vandeny (0,003 mgr. 1 litre 25° C) ir rūgštyse.

(ii) Netirpsta amoniake, amonio karbonate.

§ 12. *Palaido jodo*-J_2 *pagaminimas.* — Jodido (NaJ, KJ) tirpalą suleidžia su druskos rūgštimi iki rūgščios reakcijos lakmaus

atžvilgiu, paskui prideda keletą lašų „chloro vandens“. Mišinys įgauna rusvą spalvą, kadangi pasidaro palaido jodo-J_2:

$$2KJ + Cl_2 = 2KCl + J_2;\quad 2NaJ + Cl_2 = 2NaCl + J_2;$$

arba bendrai: $2\bar{J} + Cl_2 = 2\bar{Cl} + J_2$.

Pastaba. — Palaido jodo pasidaro ir kitokiu būdu:

a) veikiant jodidus sieros rūgštimi-H_2SO_4:

iš pradžių: $KJ + H_2SO_4 = HJ + KHSO_4$,

o paskui: $2HJ + H_2SO_4 = J_2 + 2H_2O + SO_2\uparrow$;

b) veikiant jodidus azoto rūgštimi-HNO_3:

iš pradžių: $NaJ + HNO_3 = NaNO_3 + HJ$,

o paskui: $3HJ + HNO_3 = NO + 2H_2O + 3J$.

§ 13. *Palaido jodo-J_2 savybės.* (i) Ištirpsta vandeny, jei būtų dar ir sveikų jodidų NaJ, KJ, HJ.

(ii) Ištirpsta anglies 2-sulfide-CS_2 labai gerai, todėl anglies 2-sulfidas ekstraguoja jodą iš jo vandeninių tirpalų ir nusidažo violetine spalva.

(iii) Palaido chloro pertekliaus veikiamas duodasi oksiduojamas; pasidaro bespalvių produktų. Reakcija čia vyksta tokiu, antai, būdu:

$$3H_2O + 5Cl + J = 5HCl + HJO_3.$$

(iv) Konc. azoto rūgšties veikiamas duodasi oksiduojamas iki jodato:

$$5HNO_3 + 3J = 3HJO_3 + 5NO + H_2O.$$

Chloridų, bromidų, jodidų mišinio tyrimas.

§ 14. *Chlorido identifikavimas.* — Tiriamasis mišinys (tirpalo pavidalu) truputį parūgštinamas prask. sieros rūgštimi, o paskui suleidžiamas su sidabro nitratu. Jei iš karto pasidaro visai baltos spalvos nuosėdų, bromido ir jodido tiriamame tirpale nėra, o yra tik chlorido. Reikalinga tačiau stropiai patikrinti spalva*); be to, reikalinga gautos nuosėdos nudekantuoti (nupilant skystimą)

*) Tai galima atlikti, sulyginant tiriamųjų nuosėdų spalvą su tyčiom pagamintojo sidabro chlorido spalva iš vieno šono ir sidabro bromido iš kito šono.

ir paskui mėginti tirpdyti jos prask. azoto rūgšty. Sidabro chlorido esant, nuosėdų spalva bus tikrai balta ir nuosėdos nebeištirpsta azoto rūgšty.

Jei sidabro nitrato poveikiu iš karto pasidarytų gelsvų ar geltonų nuosėdų, tiriamame tirpale gali būti chloridų, bromidų ir jodidų. Tokiais atvejais tyrimą atlieka šitokiu būdu.

Tiriamąjį mišinį suleidžia su didesniais sidabro nitrato kiekiais, visa gerai virina ir karštą filtruoja. Filtratą (t. y. skystimą) dar kartą suleidžia su sidabro nitratu ir žiūri, ar pasidaro naujų nuosėdų. Jei nuosėdų tikrai pasidaro, pastebi jų spalvą — balta spalva rodys čia chlorido esant; toliau jokių operacijų galima ir nedaryti, tik spalva turi būti aiškiai balta. Tačiau jei nuosėdos būtų gelsvos ar geltonos, dirbamąjį mišinį virina ir vėl filtruoja. Tokias operacijas tęsia, kol, pagaliau, suleidžiant filtratą su sidabro nitratu, nebepasidaro daugiau nuosėdų, ar pasidarančios naujos nuosėdos bus ryškiai baltos spalvos (tai rodys chlorido esant!).

Surinktąsias ant filtro nuosėdas dabar plauna vieną sykį vandeniu, o paskui veikia šaltu amonio karbonatu. Perplaunamojo skystimo tą pačią porciją vėl pila ant nuosėdų. Operaciją šią (su viena ir ta pačia amonio karbonato tirpalo porcija) kartoja keletą sykių, kad galima būtų mažu amonio karbonato kiekiu ekstraguoti kiek galima daugiau sidabro chlorido*). Pagaliau, skaidrus ekstraktas parūgštinamas (pavartoti lakmaus popierėlis!) prask. azoto rūgštimi. Chlorido esant, atsiranda baltos sidabro chlorido drumzlės (žiūr. § 8 pastabą).

§ 15. *Bromido identifikavimas.* — Atskirą tiriamojo tirpalo porciją parūgština prask. sieros rūgštimi (pavartoti lakmaus popierėlis!), prideda 1 ccm anglies 2-sulfido ir paskui keletą lašų „chloro vandens". Dabar visa suplaka ir paskui žiūri, kokią spalvą įgauna anglies 2-sulfido sluoksnis. Jei „chloro vandens" buvo paimta visai nedaug, ir tiriamajame mišiny buvo jodido, pasidaro palaido jodo, kuris ir nudažo anglies 2-sulfido sluoksnį violetine spalva. Ši violetinė jodo spalva užstoja bromo spalvą. Kad violetinė jodo spalva pranyktų, prideda didesnį kiekį „chloro vandens" ir visa suplaka. „Chloro vandens" pertekliui esant, jodo spalva pranyksta (pasidaro bespalviai junginiai pagal § 13 (iii)).

*) Amonio karbonato veikiamas sidabro chloridas virsta kompleksine tirpia druska (žiūr. § 8 (iv)). Tos druskos sudėtis: $[Ag(NH_3)_2]Cl$.

Tokiomis sąlygomis, bromo esant, atsiranda ir išeina aikštėn anglies 2-sulfido sluoksnio geltonas ar geltonai raudonas nudažymas. Spalva čia jau nebepranyksta nuo „chloro vandens“ pertekliaus, o tik darosi kiek šviesesnė.

§ 16. *Jodido identifikavimas.* — Jei, suleidžiant tiriamąjį tirpalą su sidabro nitratu, iš karto atsiranda ryškiai geltonos spalvos nuosėdų (žiūr. § 11), tai rodo jodido čia esant. Reikalinga tačiau atkreipti dėmesys į du dalyku: (i) ar pasidariusios čia nuosėdos tikrai turi tokią pat spalvą, kaip ir lygiagrečiai pagamintasis (kitame mėgintuvėly) ir žinomas sidabro jodidas; (ii) ar kalbamos nuosėdos tikrai nebetirpsta azoto rūgšty.

Dažnai iš nuosėdų (nuo sidabro nitrato) spalvos dar negalima spręsti klausimo dėl jodido; ir iš tikrųjų: esant jodido drauge su chloridu bei bromidu, kalbamosios nuosėdos gali būti gelsvos, bet ne geltonos. Tokiais atvejais vartotina yra reakcija su „chloro vandeniu“, imant šio reagento tik keletą lašų ir pasinaudojant dar anglies 2-sulfidu, kuris, veikdamas čia kaipo palaido jodo tirpiklis, nusidažo violetine spalva. Reikalinga tačiau išlaikyti dvi sąlygos: (i) turėti tiriamąjį tirpalą parūgštintą; (ii) pilti „chloro vandens“ mažą porciją*).

Azoto rūgštis-HNO_3, nitratai.

§ 17. Azoto rūgšty-HNO_3 yra hidrogeno, kuris, azoto rūgščiai ištirpus vandeny, atsipalaiduoja hidrogeno jono-$\overset{+}{H}$ pavidalu; taigi, azoto rūgšties vandeninis tirpalas nudažo lakmų raudonai. Labai svarbu tačiau pažymėti, jog, azoto rūgščiai-HNO_3 veikiant palaidus metalus, beveik niekuomet neatsiranda palaido hidrogeno-H_2; jo vietoje gaunama čia hidrogeno junginių: H_2O, NH_3, NH_2OH ir pan.**). Tad metalinis varis, antai, tirpsta azoto rūgšty pagal tokią schemą:

$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

*) Pridėjus „chloro vandens“ daugiau, violetinė jodo spalva pranyksta (žiūr. § 13 (iii)).

**) Kurių junginių daugiausiai čia pasidaro, pareina nuo metalo rūšies, nuo temperatūros, nuo rūgšties koncentracijos.

§ 18. Azoto rūgščiai daugiausiai charakteringos yra tos reakcijos, kuriose ji dalyvauja kaipo *oksidatorius*, vadinasi, kur jos azotas duodasi *redukuojamas*. Tokių reakcijų lygtims parašyti naudinga, bendrai imant, yra pasinaudoti taip vadinamuoju elemento *„oksidacijos skaičiumi"*, kuris gana dažnai paprastuose neorganiniuose junginiuose atatinka elemento valentingumo skaičių.

Sakytam oksidacijos skaičiui nustatyti tenka konstatuoti:

(i) Metalai natris, kalis, litis, metalas - radikalas amonis (NH_4), sidabras, pagaliau pats hidrogenas**) beveik visuose junginiuose turi oksidacijos skaičių + 1.

(ii) Metalai baris, stroncis, kalcis, magnis beveik visuose junginiuose turi oksidacijos skaičių + 2.

(iii) Nemetalai oksigenas, fluoras beveik visuose junginiuose turi oksidacijos skaičių neigiamąjį ir būtent: oksigeno oksidacijos skaičius yra — 2, fluoro oksidacijos skaičius yra — 1.

(iv) Visi tie elementai, kurie pavaduoja junginiuose anksčiau sakytus metalus ar nemetalus turi jų oksidacijos skaičiaus ženklą ir dydį***).

(v) Palaidų elementų oksidacijos skaičius yra 0.

(vi) Visų atomų, sudarančių tam tikro junginio molekulą, oksidacijos skaičių algebrinė suma yra 0.

Šiais nuostatais pasiremdami, galime nustatyti oksidacijos skaičių bet kuriam elementui paprastuose neorganiniuose junginiuose ****).

Pavyzdžiai. —

a) Mangano oksidacijos skaičius junginy $MnSO_4$? Iš analogijos tarp $MnSO_4$ ir H_2SO_4 sprendžiame, jog čia vienas mangano atomas pavaduoja 2 hidrogeno atomu, taigi, manganui turime pripažinti oksidacijos skaičių + 2.

b) Mangano oksidacijos skaičius junginy $KMnO_4$?

Pažymėsime mangano oksidacijos skaičių ženklu x. Eidami skyriaus (vi) nurodymais, rašome dėl $KMnO_4$ visos molekulos:

$$1.(+1) + 1.x + 4.(-2) = 0, \text{ arba: } x - 7 = 0; \text{ taigi } x = +7.$$

c) Azoto oksidacijos skaičius junginy HNO_3?

Pažymėsime azoto oksidacijos skaičių ženklu x. Eidami skyriaus (vi) nurodymais, rašome dėl HNO_3 visos molekulos:

$$1.(+1) + 1.x + 3.(-2) = 0, \text{ arba: } x - 5 = 0; \text{ taigi } x = +5.$$

**) Tenka pažymėti, jog hidrogenas, patekęs čia į vieną grupę su metalais, vis dėlto nėra joks metalas.

***) Suprantamas dalykas, kad tokiais atvejais, kai tam tikro elemento vienas atomas pavaduoja ne 1, bet 2, 3, 4, 5 atomus skyriuose (i), (ii), (iii) pažymėtų elementų, tai ir atatinkamas oksidacijos skaičius bus 2, 3, 4, 5 sykius didesnis.

****) Tokie antai, junginiai, kaip H_2O_2, NaH, CaH_2 ir pan. sudaro čia išimtį.

d) Azoto oksidacijos skaičius junginy KNO_2?
Pažymėsime azoto oksidacijos skaičių ženklu x. Eidami skyriaus (vi) nurodymais, rašome dėl KNO_2 visos molekulos:

$$1.(+1) + 1.x + 2.(-2) = 0, \text{ arba: } x - 3 = 0; \text{ taigi } x = +3.$$

e) Boro oksidacijos skaičius junginy KB_5O_8?
Pažymėsime boro oksidacijos skaičių ženklu x. Eidami skyriaus (vi) nurodymais, rašome dėl KB_5O_8 visos molekulos:

$$1.(+1) + 5.x + 8.(-2) = 0; \text{ arba: } 5x - 15 = 0; \text{ taigi } x = +3.$$

f) Sieros oksidacijos skaičius junginy Na_2S?
Pažymėsime sieros oksidacijos skaičių ženklu x. Eidami skyriaus (vi) nurodymais, rašome dėl Na_2S visos molekulos:

$$2.(+1) + 1.x = 0; \text{ arba: } 2 + x = 0; \text{ taigi } x = -2.$$

g) Sieros oksidacijos skaičius junginy $CaSO_4$?
Pažymėsime sieros oksidacijos skaičių ženklu x. Eidami skyriaus (vi) nurodymais, rašome dėl $CaSO_4$ visos molekulos:

$$1.(+2) + 1.x + 4.(-2) = 0, \text{ arba: } x - 6 = 0; \text{ taigi } x = +6.$$

h) Sieros oksidacijos skaičius junginy $(NH_4)_2S_2O_8$?
Pažymėsime sieros oksidacijos skaičių ženklu x. Eidami skyriaus (vi) nurodymais. rašome dėl $(NH_4)_2S_2O_8$ visos molekulos:

$$2.(+1) + 2.x + 8.(-2) = 0; \text{ arba: } 2x - 14 = 0; \text{ taigi } x = +7.$$

§ 19. *Oksidacijos bei redukcijos reakcijų* lygtims parašyti naudinga yra dar tokia taisyklė:

Kiek oksidacijos skaičiaus vienetų pameta iš viso vieni atomai, tiek šių vienetų sunaudoja iš viso kiti atomai.

Pavyzdis. — Reakcijoj: $MnO_2 + 4HCl = MnCl_2 + 2H_2O + Cl_2$, manganas netenka 2 oksidacijos skaičiaus vienetų (junginy MnO_2 manganas turi oksidacijos skaičių $+4$); užtat dviejų chloro atomų oksidacijos skaičius padidėjo 2 oksidacijos skaičiaus vienetais (junginy HCl ir $MnCl_2$ chloras turi oksidacijos skaičių -1, o palaidas chloras - Cl_2 turi oksidacijos skaičių 0).

§ 20. *Oksidacijos bei redukcijos reakcijų lygtims* sutvarkyti, pasinaudojant §§ 18, 19 nurodymais, reikalinga:

(i) Konstatuoti, kokie yra oksidacijos bei redukcijos produktai. Sakysime, reakcijoj tarp Cu ir HNO_3 pasidaro: oksidacijos produktas $Cu(NO_3)_2$ ir redukcijos produktas NO; taigi čia keičia savo oksidacijos skaičių $Cu(Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2)$ ir $N(HNO_3 \rightarrow NO)$ ir būtent: Cu įgija 2 oksidacijos skaičiaus vienetu, o N pameta 3 oksidacijos skaičiaus vienetus*).

(ii) Nustatyti koeficientai ties oksidatoriumi ir reduktoriumi tuo būdu, kad išeitų: kiek oksidacijos skaičiaus vienetų pameta oksidatorius, tiek šių vienetų suvartoja reduktorius. Sakysime, reakcijoj tarp Cu ir HNO_3 vienas Cu atomas įgija 2 oksidacijos skaičiaus vienetu, o vienas N atomas pameta 3 oksidacijos skaičiaus vienetus; taigi, balansui sudaryti tenka paimti

*) Taigi, palaidas varis bus čia reduktorius, o azoto rugšties azotas bus oksidatorius.

reduktoriaus (metalinio vario - Cu) 3 atomai, o oksidatoriaus (azoto rūgšties - HNO_3 azoto) 2 atomu**); tai padarę, gauname: iš viso varis - Cu suims 6 oksidacijos skaičiaus vienetus, o azoto rūgšties - HNO_3 azotas pames irgi 6 oksidacijos skaičiaus vienetus; šiuo pasiremdami, visą procesą užrašome šitokiu provizoriniu pavidalu:

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2NO.$$

(iii) Patirti, kokių ir kiek reikia paimti molekulų tų junginių, kurie nedalyvauja oksidacijoj bei redukcijoj, bet tik dalyvauja mainų reakcijoj. Sakysime, reakcijoj tarp Cu ir HNO_3 pasidaro vario nitrato - $Cu(NO_3)_2$ trys molekulos; savaime aišku, kad čia yra sveikų azoto rūgšties radikalų NO_3; vadinasi, kairiojoje lygties pusėj reikia dar prirašyti 6 azoto rūgšties molekulos, kad galima būtų sudaryti 3 vario nitrato - $Cu(NO_3)_2$ molekulos; taigi, lygties kairiojoj pusėj iš viso turi būti 8 molekulos azoto rūgšties (2 HNO_3 oksidacijos reikalams, o 6 HNO_3 mainų reakcijos reikalams).

(iv) Susitvarkyti su vandens - H_2O molekulomis: jei nėra, kur padėti hidrogeno atomai, jie įrašomi lygties dešiniojoje pusėj vandens molekulų pavidalu; jei reakcijos produktams trūksta hidrogeno atomų, jie reikia paimti iš vandens molekulų, kurios atatinkamai įrašomi lygties kairiojoje pusėj. Sakysime, reakcijoj tarp Cu ir HNO_3:

$$3\,Cu + 2\,HNO_3 + 6\,HNO_3 \rightarrow 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO,$$

į dešiniąją lygties pusę teks įrašyti 8 hidrogeno atomai, o tai atliksime, prirašydami 4 vandens molekulos - 4 H_2O:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O.$$

§ 21. *Azoto rūgšties druskų, t. y. nitratų redukcija šarmingame tarpe.* — Metalinis aliuminis, metalinis cinkas redukuoja nitratus šarmingame tarpe iki amoniako-NH_3:

iš pradžių: $Al + KOH + H_2O = AlO_2K + 3H,$

ir toliau: $KNO_3 + 8H = KOH + 2H_2O + NH_3\uparrow.$

Pastaba. — Bendroji lygtis, kuri apibūdintų visą sakytą procesą, galima surašyti šitokiu būdu.

Mūsų reakcijoj įvyksta oksidacija metalinio aliuminio atžvilgiu, o redukcija — azoto rūgšties azoto atžvilgiu. Taigi, reakcijos esmė būtų šitokia:

$$Al + KNO_3 \rightarrow KAlO_2 + NH_3;$$

kitaip sakant: aliuminio oksidacijos skaičius buvo 0, o patampa + 3 (aliuminis įgija 3 oksidacijos skaičiaus vienetus); azoto oksidacijos skaičius buvo + 5, o patampa — 3 (azotas pameta 8 oksidacijos skaičiaus vienetus).

**) Kitaip sakant, 2 molekulos azoto rūgšties.

Kad gautumėm balansą, paimsime 8 Al ir 3 KNO_3; tąsyk aliuminio iš viso bus įsigyti 24 oksidacijos skaičiaus vienetai, o azoto iš viso bus prarasti 24 oksidacijos skaičiaus vienetai; vadinasi, turime parašyti:

$$8\,Al + 3\,KNO_3 \rightarrow 8\,AlO_2K + 3\,NH_3.$$

Tuojau pastebime, kad dešiniojoje pusėj turės būti iš viso 8 K, jie reikės kairiojoje pusėj paimti iš KNO_3 ir dar iš KOH:

$$8\,Al + 3\,KNO_3 + 5\,KOH \rightarrow 8\,AlO_2K + 3\,NH_3.$$

Be to, dešiniojoje pusėj turės būti iš viso 9H, jie reikės kairiojoje pusėj paimti iš KOH ir dar iš H_2O; taigi, visa tai turint galvoj, reikia rašyti:

$$8\,Al + 3\,KNO_3 + 5\,KOH + 2\,H_2O = 8\,AlO_2K + 3\,NH_3\uparrow.$$

Reakcijos atlikimas. — Beria į mėgintuvėlį truputį visai sauso metalinio aliuminio miltelių, paskui pila tiriamojo mišinio keletą lašų ir pagaliau keletą lašų šarmų tirpalo. Dabar visa atsargiai šildo ant degyklos ir, pašalinę degyklą, tuojau tiria pasidarančias dujas suvilgytu lakmaus popierėliu. Nitrato buvus, atsiranda amoniako, kuris ir nudažo lakmaus popierėlį mėlyna spalva.

Pastaba. — (i) Šarmų (NaOH, KOH) tirpalo neturi likti ant mėgintuvėlio viršutinių sienelių, nes lakmaus popierėlis, šitų šarmų liekanų veikiamas, gali pamėlynuoti, jei amoniako visai ir nebūtų. Nesusipratimams išvengti lakmaus popierėlis patartina laikyti kiek aukščiau, nepaliečiant juomi mėgintuvėlio kraštų.

(ii) Jei reakcija vyksta labai smarkiai, iš mėgintuvėlio ima eiti pūtos; be to, mišinys tinška. Tuo būdu atskiri šarmingo mišinio lašeliai gali patekti ant lakmaus popierėlio ir nudažyti jį mėlynai.

§ 22. *Azoto rūgštis*-HNO_3 *veikimas 2-valentės geležies atžvilgiu.* — Azoto rūgštis duodasi čia redukuojama iki azoto oksido-NO, o 2-valentė geležis duodasi oksiduojama iki 3-valentės:

$$6FeSO_4 + 3H_2SO_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 2NO,$$

o toliau NO reaguoja su likusiu $FeSO_4$:

$$FeSO_4 + NO = [Fe(NO)]SO_4.$$

Gautasis produktas yra ametisto ar rusvos spalvos.

Reakcijos atlikimas. — Šaltame vandeny tirpina kietą ir žalios spalvos druską — $FeSO_4$. Gautąjį *prisotintą* tirpalą suleidžia su tiriamuoju tirpalu (tiriamasis tirpalas reikalinga pirmiau trupu-

tį parūgštinti prask. sieros rūgštimi). Į taip paruoštąjį šaltą ir skaidrų tirpalą*) pila dabar *mėgintuvėlio sienelėmis* konc. sieros rūgšties 1 — 3 ccm; konc. sieros rūgštis turi nuslinkti mėgintuvėlio dugnan, o nepasilikti tiriamame skystime, todėl, pilant rūgšties, mėgintuvėlis reikia laikyti įžulniai. Operaciją visą atlikę, mėgintuvėlį atsargiai stato į statyvą, nesukratydami jokiu būdu mišinio. Nitrato esant, atsiranda ametisto spalvos ar tik rusvos spalvos žiedas — $[Fe(NO)]SO_4$.

Pastaba. — Jodidai reaguodami su konc. sieros rūgštimi, atpalaiduoja jodą-J_2, kuris čia irgi gali sudaryti žiedą, nors nitratų ir nebūtų. Taigi, nitratai, esant ir jodidų, tenka ieškoti pagal § 21 nurodymus.

Sieros rūgštis-H_2SO_4, sulfatai.

§ 23. Sieros rūgšty yra hidrogeno, kuris, sieros rūgščiai ištirpus vandeny, atsipalaiduoja hidrogeno jonų-$\overset{+}{H}$ pavidalu. Tasai hidrogenas galima ir visai išskirti, jei palaidus metalus paveiktumėm prask. sieros rūgštimi: Mg, Zn, Fe ir t. t.:

$$Zn + H_2SO_4 = ZnSO_4 + H_2\uparrow,$$

arba: $Zn + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{Zn} + H_2\uparrow$.

Pastaba. — Sakytoji reakcija menkai tevyksta, jei būtų pavartotas labai grynas metalas. Reakcija galima žymiai pagreitinti, jei prie sieros rūgšties ir metalinio cinko mišinio pridėtumėm keletą lašų vario sulfato-$CuSO_4$ tirpalo; tąsyk iš pradžių įvyksta toksai procesas:

$$CuSO_4 + Zn = ZnSO_4 + Cu,$$

arba: $\overset{++}{Cu} + \overset{++}{Zn} = \overset{++}{Zn} + Cu$;

metalinis varis aptraukia atskiras metalinio cinko paviršiaus vietas ir tąsyk tose vietose palaidas hidrogenas-H_2 išsiskiria jau daug sklandžiau, negu metalinio cinko paviršiuje; tuo būdu visas cinko ištirpimo procesas įvyksta daug greičiau.

*) Jei būtų drumzlių, nuosedų, mišinys nufiltruojamas ir toliau paleidžiamas darban tik filtratas.

§ 24. Sieros rūgštis turi aukštą virimo temperatūrą (338°C); tos priežasties deliai ji vartojama, kai reikia pagaminti kitų daugiau lakių rūgščių. Ir iš tikrųjų, tokios, antai, reakcijos:

$$NaCl + H_2SO_4 = HCl + NaHSO_4;\ KNO_3 + H_2SO_4 = HNO_3 + KHSO_4;\ CaF_2 + H_2SO_4 = CaSO_4 + 2HF;$$

aukštesnėse temperatūrose negali vykti iš dešiniosios pusės į kairiąją, nes HCl, HNO_3, HF garų pavidalu išeina iš reakcijos tarpo.

§ 25. *Konc. sieros rūgštis smarkiai jungiasi su vandeniu.* — Į mėgintuvėlį pila šalto vandens 5 — 10 ccm, o paskui mažomis porcijomis konc. sieros rūgšties, visa iš lengvo maišydami (atsargiai: labai pavojinga!). Mišinys įkaista ir ima smarkiai garuoti ar net virti.

Pastaba. — Jei iš karto suleistumėm vandenį su dideliais konc. sieros rūgšties kiekiais, o ypač, jei piltumėm vandens į konc. sieros rūgštį, dirbamasis mišinys ištikštų, o tai galėtų sudaryti skaudžios žalos akims, veiduí, galėtų pagadinti drabužius.

§ 26. *Konc. sieros rūgštis reaguoja kaipo oksidatorius.* — Įdėsime į sausą mėgintuvėlį metalinio cinko lazdelės gabalėlį, įlašinsime 2 — 5 lašus konc. sieros rūgšties ir visa pašildysime. Reakcijai vykstant:

$$3\ Zn + 4\ H_2SO_4 = 3\ ZnSO_4 + S\uparrow + 4H_2O$$

ir dar:

$$Zn + 2H_2SO_4 = ZnSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow,$$

palaida siera sublimuojasi ir susitelkia ant mėgintuvėlio*) sienelių.

Vadinasi, čia nepasidaro palaido hidrogen o (analogija su azoto rūgštimi, žiūr. § 17).

§ 27. *Reakcija su bario druskomis.* — Susidaro baltų nuosėdų:

$$BaCl_2 + (NH_4)_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2NH_4Cl;\ Ba(NO_3)_2 + H_2SO_4 = BaSO_4 + 2HNO_3,$$

arba bendrai:

$$\overset{++}{Ba} + \overset{--}{SO_4} = BaSO_4\downarrow.$$

*) Mėgintuvėlis reikia imti sausas.

Bario sulfato-$BaSO_4$ nuosėdos beveik netirpsta nei vandeny, nei rūgštyse, nei kituose reagentuose.

Pastaba. — $PbSO_4$, $SrSO_4$, $CaSO_4$ irgi ne labai gerai tetirpsta vandeny ir rūgštyse; vis dėlto $CaSO_4$ tirpingumas nėra labai mažas (2 gr. 1 litre).

Fosforo rūgštis - H_3PO_4, fosfatai.

§ 28. Fosforo rūgštis turi savo molekuloj tris jonogeninius hidrogenus ir dėlto gali sudaryti trejų rūšių druskas: vienmetalines (NaH_2PO_4, KH_2PO_4, $NH_4H_2PO_4$, $Ca(H_2PO_4)_2$ ir t. t.), dvimetalines (Na_2HPO_4, $CaHPO_4$, K_2HPO_4, $(NH_4)_2HPO_4$ ir t. t.), trimetalines ($Ca_3(PO_4)_2$, $MgNH_4PO_4$ ir t. t.).

Tik natrio, kalio, amonio fosfatai tirpsta vandeny, o kitų metalų dvimetaliniai ir trimetaliniai fosfatai yra netirpūs junginiai. Iš to eina, jog kalcio, bario, magnio ir kitų metalų (išskiriant natrį, kalį, amonį) druskos išskiria nuosėdas iš fosfatų tirpalų.

Visi paprastos sudėties fosfatai ištirpsta druskos rūgšty, azoto rūgšty.

§ 29. Fosforo rūgštis nesiduoda išgarinama ,virinama, todėl ji galima pavartoti lakių rūgščių (HCl, HNO_3, HBr, HF, HJ) gauti, juo labiau, kad fosforo rūgštis neturi oksidatoriaus savybių, vadinasi, nesuardo tokių, antai, molekulų: HBr, HJ (o sieros rūgštis tai padaro!).

§ 30. *Reakcija su amonio molibdatu-*$(NH_4)_2MoO_4$. — Pasidaro geltonų kristalinių nuosėdų, netirpstančių azoto rūgšty:

$$H_3PO_4 + 12(NH_4)_2MoO_4 + 21HNO_3 = (NH_4)_3[PO_4.12MoO_3]\downarrow + 21NH_4NO_3 + 12H_2O.$$

Reakcijos atlikimas. — Tiriamojo skystimo vieną lašą suleidžia su reagento*) 2-3 ccm ir visa laiko keletą minučių; atsiranda geltonos kristalinės nuosėdos.

---

*) Reagentas fosforo rūgščiai laboratorijoje jau yra taip paruoštas, kad jame yra ne tik amonio molibdato, bet dar ir dideli azoto rūgšties kiekiai.

Anglies rūgštis-H_2CO_3, karbonatai.

§ 31. Anglies 2-oksidas-CO_2, ištirpdamas vandeny, iš dalies dedasi į reakciją:

$$CO_2 + H_2O = H_2CO_3.$$

Susidarius bent kiek didesniems kiekiams anglies rūgšties-H_2CO_3, ji tuojau ima disociuotis:

$$H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O.$$

Aukštesnėje temperatūroje ši dissociacija vyksta labai ryškiai, o virimo temperatūroje ir visai nebepalieka anglies rūgšties molekulų.

§ 32. *Karbonatų tirpingumas.* — Tik natrio, kalio, amonio karbonatai tirpsta vandeny, o kitų metalų karbonatai yra netirpūs junginiai. Rūgštyse visi karbonatai ištirpsta. Karbonatams betirpstant vandeny, pranyksta karbonato jonai-$\overline{\overline{CO_3}}$, jo vietoj atsiranda anglies 2-oksido-CO_2. Ištirpimo reakcija vyksta čia, jei sakysime, reakcijai paimta kreidos ar marmoro, šitaip:

$$CaCO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + CaCl_2,$$

ir toliau (ypač virimo temperatūroj): $H_2CO_3 = H_2O + CO_2\uparrow$.

§ 33. *Anglies rūgštis yra labai silpna rūgštis.* — Anglies rūgšties elektrolitinė disociacija:

$$H_2CO_3 = \overset{+}{H} + \overline{HCO_3}; \quad \overline{HCO_3} = \overset{+}{H} + \overline{\overline{CO_3}};$$

vyksta nepaprastai menkai; kitaip sakant, jos jonai $\overset{+}{H}$ ir $\overline{\overline{CO_3}}$ negali koegzistuoti drauge bent kiek didesniais kiekiais; o jei tokiems jonams tektų atsidurti drauge, jie tuojau asociuojasi:

$$2\overset{+}{H} + \overline{\overline{CO_3}} \rightarrow H_2CO_3, \text{ o paskui: } H_2CO_3 \rightarrow CO_2 + H_2O.$$

Tos priežasties dėliai karbonatai dažnai rodo šarmingą reakciją lakmaus popierėlio atžvilgiu.

Paaiškinamoji schema atrodytų čia šitaip: paimsime, antai, sodos Na_2CO_3 tirpalą; tokiame tirpale turėsime daug karbonato-$\overline{\overline{CO_3}}$ jonų, kadangi soda, arba natrio karbonatas-Na_2CO_3 yra

VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETO
BIBLIOTEKA

labai geras elektrolitas; tame pačiame tirpale bus truputis $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{OH}$ jonų, kurie kyla čia iš vandens; todėl galime rašyti:

$$Na_2CO_3 = 2\overset{+}{Na} + \overset{-}{CO_3}$$
$$2H_2O = 2\overset{-}{OH} + 2\overset{+}{H}$$
$$\downarrow$$
$$H_2CO_3 \longrightarrow CO_2 + H_2O.$$

Pagal schemą hidrogeno jonai-$\overset{+}{H}$ pranyksta, tos priežasties dėliai susidaro hidroksilo jonų-$\overset{-}{OH}$ perteklius; vadinasi, tirpalas turi rodyti šarmingą reakciją lakmaus popierėlio atžvilgiu.

§ 34. *Anglies rūgšties*-H_2CO_3, *karbonatų identifikavimas.* — Į vieną mėgintuvėlį deda tiriamosios substancijos (čia tinka ir sausa substancija, ir tirpalas), o į kitą mėgintuvėlį pila kalkių vandens (kitaip sakant, kalcio hidroksido-$Ca(OH)_2$ tirpalo). Dabar tiriamąją substanciją apipila prask. sieros rūgštimi ir patį mėgintuvėlį tučtuojau užkemša kamščiu su sulenktu stikliniu vamzdeliu, kurio ilgesnį galą įkiša į antrą mėgintuvėlį (kur yra kalkių vandens). Pagaliau pirmą mėgintuvėlį šildo, o paskui ištraukia stiklinį vamzdelį iš antro mėgintuvėlio. Sakytą antrą mėgintuvėlį užkemša pirštu ir gerai purtina. Karbonatų buvus, atsiranda baltų drumzlių ($CaCO_3$).

Pastaba. — Jei tiriamoje substancijoje buvo daug karbonato:

(i) galima pastebėti dujų burbulėlių, kai tiriamoji substancija bus apipilta rūgštimi;

(ii) reakcijoj pasidaręs anglies 2-oksidas galima perpilti į mėgintuvėlį su kalkių vandeniu ir tiesioginiu būdu, t. y. nepavartojus stiklinio vamzdelio.*)

Reakcijos mechanizmas. — Apipylus tiriamąją substanciją rūgštimi, pasidaro anglies 2-oksido-CO_2 iš tokios, antai, reakcijos:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow.$$

*) Anglies 2-oksidas-CO_2, būdamas sunkesnis negu oras, duodasi nupilamas į žemiau laikomąjį mėgintuvėlį.

VYTAUTO DIDŽIOJO UNIVERSITETO BIBLIOTEKA

o įleidus anglies 2-oksido-CO_2 į mėgintuvėlį su kalkių vandeniu-$Ca(OH)_2$, pasidaro kalcio karbonato-$CaCO_3$ drumzlių:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 = CaCO_3\downarrow + H_2O.$$

Sulfidinė rūgštis-H_2S, sulfidai.

§ 35. Hidrosulfidas, kitaip sakant, sulfidinė rūgštis-H_2S yra visai silpna rūgštis — jos jonai $\overset{+}{H}$ ir $\overset{--}{S}$ negali koegzistuoti drauge bent kiek didesniais kiekiais, t. y. tokie jonai tuojau asociuojasi beveik visiškai.

Ryšiumi su šiuo šios rūgšties tirpūs sulfidai (Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$) rodo šarmingą reakciją lakmaus popierėlio atžvilgiu. Paaiškinamoji schema yra analogiška tam, ką turėjome sodos tirpalo atveju (žiūr. § 33):

$$Na_2S = 2\overset{+}{Na} + \overset{--}{S}$$
$$2H_2O = 2\overset{-}{OH} + 2\overset{+}{H}$$
$$\downarrow$$
$$H_2S$$

§ 36. *Sulfidų tirpingumas.* — Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$, CaS, BaS, MgS gali ištirpti net vandeny; FeS, MnS, ZnS, CuS, Cu_2S, Bi_2S_3 ištirpsta prask. azoto rūgšty, o kitų metalų sulfidai ištirpsta arba konc. rūgštyse, arba karštoj prask. azoto rūgšty, o HgS ištirpsta tik karališkame vandeny.*)

a) Tirpimas druskos rūgšty vyksta šitaip:

$$FeS + 2HCl = FeCl_2 + H_2S\uparrow,$$

arba:
$$FeS + 2\overset{+}{H} = \overset{++}{Fe} + H_2S\uparrow.$$

b) Tirpimas azoto rūgšty vyksta šitaip:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 3S + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

c) Jei būtų paveikta daugiau koncentruota azoto rūgštimi ir tai aukštesnėj temperatūroj, tirpimas vyktų šitaip:

$$3CuS + 8HNO_3 = 3CuSO_4 + 8NO\uparrow + 4H_2O.$$

Pastaba. — Svarbu pažymėti, jog, veikiant metalų sulfidus konc. azoto rūgštimi, beveik visai nepasidaro palaidos sulfidinės rūgšties - H_2S; to vie-

*) Karališkasis vanduo, arba aqua regia yra 3 tūrių konc. druskos rūgšties ir 1 tūrio konc. azoto rūgšties mišinys.

toj atsiranda palaidos sieros ar net sieros rūgšties bei sulfatų. Tai įvyksta ryšiumi su šiuo, jog azoto rūgštis oksiduoja sulfidinę rūgštį, pati pavirsdama azoto oksidais.

Lygčių koeficientams čia sutvarkyti, tenka galvoti panašiu būdu, kaip ir § 21 atvejais.

Paimsime reakciją: $CuS + HNO_3 \rightarrow CuSO_4 + NO$.

Turime: vario sulfido - CuS siera turi oksidacijos skaičių - 2, o vario sulfato - $CuSO_4$ siera turi oksidacijos skaičių + 6, taigi, ji reakcijoj įgija oksidacijos skaičiaus 8 vienetus; sakytus vienetus pameta ir atiduodą azoto rūgšties - HNO_3 azotas, pavirsdamas azoto oksidu - NO; kiekvienas azotas pameta oksidacijos skaičiaus 3 vienetus. Kad galima būtų sudaryti balansas, tenka paimti 3 sieros atomus ir 8 azoto atomus; kitaip sakant, užrašant dalyką preliminariniu būdu, gaunama:

$$3\,CuS + 8\,HNO_3 \rightarrow 3\,CuSO_4 + 8\,NO.$$

O sutvarkydami hidrogeno atomų skaičius pagal § 20 nurodymus, galutinai gauname:

$$3\,CuS + 8\,HNO_3 = 3\,CuSO_4 + 8\,NO + 4\,H_2O.$$

Sulfidai, rūgščių veikiami, dažnai išskiria daug palaidos sieros (drumzlių). Tai gali įvykti: a) rūgščiai oksiduojant sulfidus iki palaidos sieros; b) rūgščiai suardant polisulfidus*) — Na_2S_x, $(NH_4)_2S_x$ ir t. t.:

$$(NH_4)_2S_x + 2HCl = NH_4Cl + H_2S\uparrow + (x-1)S\downarrow.$$

Sakytos drumzlės, ar net ir nuosėdos (palaida siera-S) dažnai užteršia dirbamąjį mišinį. Jos galima pašalinti, pridedant dar rūgšties ir visa gerai virinant, o paskui filtruojant.

§ 37. *Sulfidų identifikavimas.* — Tiriamąją substanciją apipila mėgintuvėly prask. sieros rūgštimi, mišinį truputį šildo ir tuojau prie mėgintuvėlio viršaus prikiša filtruojamojo popierėlio gabalėlį, suvilgytą švino druskos tirpalu.**) Rusva, o paskui ir juoda dėmė (švino sulfidas-PbS) rodys sulfido esant.

---

*) Polisulfidų pigiai pasidaro iš paprastų sulfidų; taip, antai, amonio sulfido - $(NH_4)_2S$ tirpalui kurį laiką pastovėjus, galima tuojau konstatuoti pasidariusius polisulfidus, kurie atsiranda čia drauge su kitais produktais.

**) Čia vartoja labai praskiestą švino acetato - $Pb(CH_3CO_2)_2$ tirpalą. Reakcija darosi dar jautresnė, jei būtų pavartotas šarmingas tirpalas, kurį gauna, ištirpinę nedidelį švino acetato kiekį šarmuose pagal schemą:

$$Pb(CH_3CO_2)_2 + 2\,NaOH = Pb(OH)_2\downarrow + 2\,NaCH_3CO_2;$$

ir toliau:

$$Pb(OH)_2 + KOH = PbO_2HK + H_2O.$$

Reakcijos mechanizmas. — Metalų sulfidai, druskos rūgšties veikiami, atpalaiduoja sulfidinę rūgštį-H_2S dujų pavidalu; taip, antai:

$$ZnS + 2HCl = H_2S\uparrow + ZnCl_2.$$

H_2S dujos tuojau ima veikti švino druską:

$$Pb(CH_3CO_2)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2CH_3CO_2H.$$

Pastaba. — (i) Pati sulfidinė rūgštis-H_2S, o iš dalies ir jos druskos-sulfidai dažnai galima pažinti vien tik iš charakteringo šlykštaus kvapo.

(ii). Jei tiriamoji substancija netirptų druskos rūgšty, joje gali būti sulfidų: Ag_2S, HgS, As_2S_3, SnS_2 ir t. t. Tąsyk neištirpusią druskos rūgšty substanciją nufiltruoja, liekanas perkelia į mėgintuvėlį, prideda dar metalinio cinko trupinėlių ir vėl veikia druskos rūgštimi. Metalų sulfidai (beveik visi) duodasi čia suardomi ir išskiria H_2S.

Silicio rūgštis-$mSiO_2.nH_2O$, silikatai.

§ 38. *Silicio rūgštis,* kuri atatiktų formulą H_2SiO_3, gana sunku pagaminti; dažniau pasitaiko polisilicilio rūgštys-$H_2Si_2O_5$ ir kitos; bendra jų formula — $mSiO_2.nH_2O$. Paprastosios silicio rūgšties ir polisilicio rūgščių druskos, t. y. silikatai, užtinkami yra gamtoje nepaprastai skaitlingų mineralų pavidalu.

Silicio ir polisilicio rūgštys yra nepaprastai *silpnos rūgštys,* todėl silikatų tirpalai rodo šarmingą reakciją lakmaus atžvilgiu (analogija tarp silikatų ir karbonatų).

§ 39. *Tik šarmingųjų metalų silikatai tetirpsta vandeny.* Taigi, pridėjus bet kurios druskos (tik ne natrio, kalio) prie silikato tirpalo, gaunama nuosėdų.

Pati silicio rūgštis (taip pat ir polisilicio rūgštys) gali kiek ištirpti vandeny, tačiau dažniausiai tai yra „koloidalūs tirpalai" ir iš tokių tirpalų rūgštys (HCl, HNO_3, H_2SO_4) išskiria nuosėdų (kitaip sakant, koloidalė substancija, rūgščių veikiama, koaguliuojasi); nuosėdos yra čia gleivėtos, amorfės; jų sudėtis—$mSiO_2.nH_2O$. Aukštesnėj temperatūroj tokios nuosėdos netenka vandens ir tąsyk jau nebetirpsta nei vandeny, nei rūgšty. Pats silicio 2-oksidas-SiO_2 irgi yra visa netirpus junginys.

Silicio rūgštis, silicio polirūgštys, silicio 2-oksidas, o pagaliau ir daugelis silikatų, virinami drauge su sodos-Na_2CO_2 ar natrio šarmų-NaOH tirpalu, o ypač lydomi drauge su soda, virsta tirpiais natrio silikatais — Na_2SiO_3, $Na_2Si_2O_5$ ir t. t.

§ 40. *Silikatų reakcija su amonio chloridu*-NH_4Cl. — Suleidžiant šarmingus (ištirti lakmaus popierėliu!) silikatų tirpalus su amonio chlorido-NH_4Cl tirpalu, atsiranda silicio rūgšties amorfių nuosėdų:

$$Na_2SiO_3 + 2NH_4Cl = 2NaCl + H_2SiO_3\downarrow + 2NH_3,$$

arba teisingiau būtų pasakyti, kad iš natrio silikato bei polisilikato pasidaro koaguliuotas polisilicio rūgšties-$mSiO_2.nH_2O$ nuosėdų.

Reakcija ši yra labai charakteringa silicio rūgščiai, tačiau, esant tiriamame tirpale ir aliuminio, jos negalima vartoti, kadangi amonio chloridas iš šarmingų aliuminio tirpalų lygiai taip pat išskiria nuosėdas ($Al(OH)_3$).

§ 41. *Reakcija su natrio stanitu*-Na_2SnO_2 *ir amonio molibdatu*-$(NH_4)_2MoO_4$. — Suleidžia tiriamojo tirpalo keletą lašų su 1 — 2 ccm neutralaus 10% koncentracijos amonio molibdato*) tirpalo ir, jei mišinys rodytų šarmingą reakciją, tai truputį parūgština jį iki labai silpnos rūgščios reakcijos; dabar paruošia šaltą natrio stanito-Na_2SnO_2 tirpalą**) ir į tokį tirpalą iš karto įpila tiriamąjį mišinį (t. y. silikatas + amonio molibdatas). Silicio rūgščiai esant, atsiranda švarus, tamsiai mėlynas spalvos nudažymas.***)

Reakcijos mechanizmas. — Stanitai redukuoja silicio rūgšties ir molibdeno rūgšties sudarytus kompleksinius junginius; galima manyti, kad čia iš dalies pasidaro 5-valentis molibdenas; šios redukcijos produktai yra mėlynos spalvos (molibdeno mėlis).

Pastaba. — Kadangi fosforo rūgštis anksčiau sakytomis sąlygomis lygiai taip pat padaro mėlyną nudažymą, tai, su-

---

*) Paminėtas § 30 amonio molibdato tirpalas azoto rūgšty čia visai netinka, būtinai reikia pavartoti neutralus 10% amonio molibdato tirpalas.

**) Natrio stanito tirpalui paruošti suleidžia 0,5 ccm alavo 2-chlorido tirpalo su 5 — 10 ccm natrio šarmų tirpalu; apie stanitus žiūr § 95.

***) Jei spalva būtų nešvari, tenka bandymas atmesti ir atlikti visą operaciją su naujomis porcijomis.

prantamas dalykas, silicio rūgštis negali būti čia pažinta, jei drauge būtų ir fosforo rūgšties. Tokiais atvejais reakcija reikia atlikti pagal § 42.

§ 42. *Silicio rūgšties identifikavimas, esant tirpale ir aliuminio bei fosforo rūgšties.* — Iš pradžių atskiria silicį silicio 4-fluorido-SiF_4 dujų, o paskui silicio rūgšties nuosėdų bei tirpalo pavidalu. Šiam reikalui sumaišo (platinos vielos ar pieštuko grafito pagalba) švino tigly sausą tiriamąją substanciją (jei tai buvo skystimas, reikia sausai išgarinti) su *labai mažais* kieto natrio fluorido-NaF kiekiais ir su 5—10 lašais konc. sieros rūgšties. Švino tiglis reikia dabar kiek galima greičiau apvožti celono ar švino plokštele su 1—2 lašais vandens ant apatinės pusės ir palaikyti visa tai 5 min. kiek aukštesnėje temperatūroj (arti degyklos liepsnos). Reakcijose:

$$NaF + H_2SO_4 = HF + NaHSO_4 \text{ ir paskui: } SiO_2 + 4HF = SiF_4\uparrow + 2H_2O,$$

pasidaro dujų (SiF_4), kurios, ištirpusios vandens lašuose ant apatinės plokštelės pusės, duoda silicio rūgštį pagal reakciją:

$$SiF_4 + 3H_2O = H_2SiO_3\downarrow + 4HF.$$

Toji silicio rūgštis duodasi dažnai pažįstama jau iš to, jog čia (vandens lašuose) atsiranda baltų nuosėdų. Bet jei tokių baltų nuosėdų nebūtų galima pastebėti, galimas dalykas, kad silicio rūgštis liko ištirpusi vandeny ir todėl tokiais atvejais tenka atlikti dar papildomoji operacija: skystimas (gali būti drauge su nuosėdomis) nuplaunamas nuo plokštelės apatinės pusės (reikia pavartoti vandens smaili srovė) į mėgintuvėlį, suleidžiamas su sodos tirpalu iki silpnai šarmingos reakcijos ir visas mišinys paleidžiamas į § 41-jo operacijas.

Rūgščių tyrimo eiga.

§ 43. (i) Iš pat pradžių reikia ieškoti *sulfidai* (bendrai S jonas) pagal § 37-jo nurodymus.*)

(ii) Toliau atlieka reakciją *karbonatams* (bendrai CO_3 jonas) pažinti pagal § 34-jo nurodymus. Operacijai vartoja visai atskirą tiriamosios substancijos porciją.

---

*) Sulfidai duodasi pažįstami ir iš to, kad, suleidžiant tiriamąjį tirpalą su amonio molibdatu pagal § 30-jo nurodymus, tuojau atsiranda mėlyna spalva, kuri pranyksta, kai visas mišinys bus šildomas. Mėlyna spalva atsiranda čia todėl, kad sulfidinė rugštis - H_2S redukuoja molibdeno rugštį; karštai azoto rugščiai veikiant, sakytieji redukcijos produktai duodasi vėl oksiduojami iki molibdeno rūgšties.

(iii) *Sulfatai* (bendrai $\overline{SO_4}$ jonas) pažįstami iš to, jog tiriamasis tirpalas, parūgštintas druskos rūgštimi (patikrinti lakmaus popierėliu!) ir paskui suleistas su bario chloridu, padaro baltų nuosėdų ($BaSO_4$).

(iv) *Fosfatai* (bendrai $\overline{PO_4}$ jonas) pažįstami iš § 30-jo reakcijos. Jei atliekant tokią reakciją, atsirastų mėlyna spalva, reikia visas mišinys truputį pašildyti ar net pavirinti; tąsyk sakytoji spalva pranyksta.

(v) *Silikatai* (jonai $\overline{SiO_3}$, $\overline{Si_2O_5}$, $\overline{Si_4O_9}$ ir pan.) galima pažinti iš reakcijos su amonio chloridu (žiūr. § 40), jei tik tirpale nebūtų aliuminio.*) Aliuminio esant, silikatams pažinti tenka pavartoti § 41-jo reakcija, o aliuminio ir fosforo rūgščiai esant drauge, reakcija tenka modifikuoti pagal § 42-jo nurodymus.

Jei tiriamoji substancija (silikatai, silicio rūgštis) būtų netirpi, tenka lydyti ji platinos tigly su $K_2CO_3 + Na_2CO_3$ mišiniu, paskui tirpdyti vandeny ir gautas tirpalas tirti pagal anksčiau duotus nurodymus.

(vi) *Chloridai, bromidai, jodidai* (bendrai, jonai $\overline{Cl}$, $\overline{Br}$, $\overline{J}$) galima ieškoti tik po to, kai iš tiriamojo tirpalo bus pašalinta sulfidinė rūgštis-H_2S**). Pažymėtina, jog prieš pradedant tyrimą reikia gerokai parūgštinti dirbamasis tirpalas prask. sieros rūgštimi.

a) Chloridams aptikti (bendrai Cl jonas), tiriamąjį tirpalą suleidžia su sidabro nitratu ir veikia pagal § 14.

b) Jodidams aptikti (bendrai J jonas), tiriamąjį [illegible]ą suleidžia su „chloro vandeniu“ ir anglies 2-sulfidu ir veikia pagal §§ 15, 16.

c) Bromidams aptikti (bendrai Br jonas), tiriamąjį tirpalą suleidžia su „chloro vandeniu“ ir anglies 2-sulfidu ir veikia pagal § 15.

---

*) Šarmingi aliuminio tirpalai išskiria, lygiai kaip ir šarmingi silikatų tirpalai, nuosėdas, kai bus veikiami amonio chloridu.

**) Sulfidinė rūgštis - H_2S duodasi pašalinama šitaip: tiriamąjį mišinį suleidžia su prask. sieros rūgštimi ir virina mišinį gana ilgai, o paskui nufiltruoja atsiradusias drumzles (S).

(vii) *Nitratai* (bendrai NO_3 jonas) reikia ieškoti pačiame tyrimo gale.

a) Jei tiriamame tirpale būtų aptiktas jodidas, nitratai tenka ieškoti reakcijoj su metaliniu aliuminiu bei šarmais pagal § 21, stropiai dabuojant, kad purkšmenos iš šarmingojo mišinio nepakliūtų ant raudono (vandens suvilgyto!) lakmaus popierėlio.

Pastaba. — Jei tiriamame mišiny būtų dar ir amonio druskų (NH_4Cl, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4NO_3 ir t. t.), tokios druskos reikia pirmiau suardyti, gerai pavirinus tiriamąjį mišinį su šarmais, o paskui tik vykdyti § 21-jo operacija.

b) Jei tiriamame tirpale nebūtų jodidų, nitratai pigu aptikti reakcijoj su geležies sulfatu-$FeSO_4$ bei konc. sieros rūgštimi pagal § 22.

II Dalis — Metalai.

Sidabras - Ag.

§ 44. *Metalinis sidabras* ištirpsta tik tokiose rūgštyse, kurios turi oksiduojamos galios, kaip, antai, azoto rūgštis, karšta konc. sieros rūgštis; pavyzdžiui:

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO\uparrow + 2H_2O,$$
$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O.$$

§ 45. *Šarmų (NaOH, KOH) veikimas.* — Išskiria rusvas nuosėdas: $2AgNO_3 + 2KOH = 2KNO_3 + 2AgOH\downarrow$, o toliau: $2AgOH = Ag_2O\downarrow + H_2O$. Ag_2O nuosėdos ištirpsta:

a) rūgštyse: $Ag_2O + 2HNO_3 = 2AgNO_3 + H_2O$,

b) amoniake: $Ag_2O + 4NH_3 + H_2O = 2[Ag(NH_3)_2]OH$.

§ 46. *Haloididų (chloridų, bromidų, jodidų) veikimas.* — Išskiria:

(i) baltas AgCl nuosėdas (žiūr. § 8),

(ii) gelsvas AgBr nuosėdas (žiūr. § 9),

(iii) geltonas AgJ nuosėdas (žiūr. § 11).

§ 47. *Tiosulfato*-$Na_2S_2O_3$ *veikimas.* — Išskiria nuosėdas:

$$2AgNO_3 + Na_2S_2O_3 = Ag_2S_2O_3\downarrow + 2NaNO_3.$$

Reakcijos produktas — sidabro tiosulfatas - $Ag_2S_2O_3$ aukštesnėje temperatūroj pigiai duodasi suskaidomas ir išsiskiria juodos spalvos sidabro sulfidą - Ag_2S.

Svarbu pažymėti, jog natrio tiosulfato - $Na_2S_2O_3$ perteklius tirpina ir sidabro haloididų (AgCl, AgBr, AgJ), ir sidabro tiosulfato ($Ag_2S_2O_3$) nuosėdas:

$$3AgBr + 4Na_2S_2O_3 = Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4] + 3NaBr,$$
$$3Ag_2S_3O_3 + 5Na_2S_2O_3 = 2Na_5[Ag_3(S_2O_3)_4].$$

§ 48. *Sulfidų veikimas.* — Visi tirpūs sulfidai (Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$, H_2S) išskiria juodas sidabro sulfido - Ag_2S nuosėdas:

$$2AgNO_3 + H_2S = Ag_2S\downarrow + 2HNO_3.$$

Sidabro sulfidas - Ag_2S ištirpsta karštoj (nors ir praskiestoj) azoto rūgšty:

$$3Ag_2S + 8HNO_3 = 6AgNO_3 + 2NO\uparrow + 4H_2O + 3S.$$

Pastaba. — Juodos spalvos sidabro sulfido - Ag_2S nuosėdų atsiranda ir tuomet, kai tirpūs sulfidai (Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$, H_2S) veikia metalinį sidabrą. Reakcija įvyksta, antai, šitaip:

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \text{ (iš oro)} = 2H_2O + 2Ag_2S,$$

$$4Ag + 2Na_2S + 2H_2O + O_2 \text{ (iš oro)} = 4NaOH + 2Ag_2S.$$

Metalinio sidabro ir tirpių sulfidų reakciją atlieka šitaip: ant ant sidabro plokštelės ar monetos, gerai išvalytos azoto rūgštimi, paskui amoniaku, pagaliau vandeniu, uždeda sulfido (Na_2S, K_2S, $(NH_4)_2S$, H_2S) tirpalo lašą. Keletui minučių praslinkus, atsiranda juoda dėmė.

§ 49. *Metalinio cinko veikimas.* — Redukuoja sidabro junginius, net ir tokius, antai: AgCl, AgBr, AgJ; pavyzdžiui:

$$2AgCl + Zn = ZnCl_2 + 2Ag,$$

arba: $2AgCl + Zn = \overset{--}{2Cl} + 2Ag + \overset{++}{Zn}$.

Reakcijos atlikimas. — Sidabro haloididų (AgCl, AgBr, AgJ) nuosėdas stropiai perplauna mėgintuvėly karštu vandeniu, nupildami kiekvieną sykį perplaunamąjį skystimą šalin. Gerai perplautąją substanciją apipila visai praskiestąja sieros rūgštimi, paskui beria ant jos metalinio cinko trupinėlių ir žiūri, kad metalinis cinkas visą laiką būtų gerame kontakte su sidabro haloidido (AgCl, AgBr, AgJ) nuosėdomis. 10 — 5 min. praslinkus, sidabro haloididas bus suardytas, o jo vietoje gauna juodų miltelių — metalinio sidabro.

Jei dabar nudekantuotumėm skystimą ir, perplovę liekanas, paveiktumėm karšta prask. azoto rūgštimi, gautumėm sidabro nitrato-$AgNO_3$ tirpalą. Toksai tirpalas, suleistas su prask. druskos rūgštimi, duoda baltų sidabro chlorido-AgCl nuosėdų (žiūr. § 46).

Švinas - Pb.

§ 50. Metalinis švinas ištirpsta azoto rūgšty:

$$3\,Pb + 8\,HNO_3 = 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O.$$

§ 51. *Šarmų* (NaOH, KOH) *veikimas.* — Šarmai (NaOH, KOH), lygiai kaip ir amoniakas-(NH_3, NH_4OH), išskiria baltas nuosėdas:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,NaOH = Pb(OH)_2\downarrow + 2\,NaNO_3.$$

Švino hidroksido-$Pb(OH)_2$ nuosėdos ištirpsta: (i) šarmuose (NaOH, KOH): $Pb(OH)_2 + NaOH = PbO_2HNa + H_2O$*);

(ii) azoto rūgšty: $Pb(OH)_2 + 2\,HNO_3 = Pb(NO_3)_2 + 2\,H_2O$.

Tokie metalų hidroksidai, kurie ištirpsta ir šarmuose, ir rūgštyse, vadinasi amfoteriniai.

§ 52. *Chloridų* (HCl, NaCl, NH_4Cl *ir t. t.) veikimas.* — Išskiria iš ne labai praskiestų švino tirpalų baltas kristalines nuosėdas: $Pb(NO_3)_2 + 2\,HCl = PbCl_2\downarrow + 2\,HNO_3$.

Švino chlorido-$PbCl_2$ nuosėdos šiek tiek tirpsta šaltame vandeny (9 gr. viename litre 15° C.), visai neblogai karštame (33 gr. viename litre 100° C.). Koncentruotos rūgštys (HCl, HNO_3) tirpdo švino chloridą-$PbCl_2$ visai gerai.

§ 53. *Bromidų, jodidų veikimas.* — Dar geriau, negu chloridų atveju, išskiria nuosėdų. Ypač ryški yra reakcija su jodidais:

$$Pb(NO_3)_2 + 2\,KJ = PbJ_2\downarrow + 2\,KNO_3.$$

Švino jodido-PbJ_2 nuosėdos menkiau tetirpsta šaltame vandeny (0,6 gr. viename litre 15° C.); karštame vandeny šiek tiek ištirpsta (4 gr. viename litre 100° C.), o aušinant tokį tirpalą, atsiranda gražių kristalinių (auksuotų lapelių pavidalu) švino jodido-PbJ_2 nuosėdų. Koncentruotos rūgštys (HCl, HNO_3), koncentruotieji kalio jodido-KJ tirpalai tirpdo švino jodidą-PbJ_2 gana gerai.

§ 54. *Sulfatų* (H_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ *ir t. t.) veikimas.* — Išskiria baltas nuosėdas: $Pb(NO_3)_2 + H_2SO_4 = PbSO_4\downarrow + 2\,HNO_3$.

Švino sulfato-$PbSO_4$ nuosėdos visai menkai tetirpsta vandeny, bet gana gerai karštoj konc. azoto rūgšty.

---

*) Reakcijai reikalinga imti šaltų šarmų didelis perteklius.

Amonio acetatas-$NH_4CH_3CO_2$ gana gerai tirpdo švino sulfato nuosėdas (skirtumas tarp švino sulfato ir bario sulfato); iš tokio tirpalo kalio chromatas-K_2CrO_4 išskiria geltonas švino chromato-$PbCrO_4$ nuosėdas (labai charakteringa reakcija!):

$$PbSO_4 + 2\,NH_4CH_3CO_2 = Pb(CH_3CO_2)_2 + (NH_4)_2SO_4,$$
$$Pb(CH_3CO_2)_2 + K_2CrO_4 = PbCrO_4\downarrow + 2\,KCH_3CO_2.$$

§ 55. *Sulfidų* (H_2S, $(NH_4)_2S$) *ir t. t.) veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas: $Pb(NO_3)_2 + H_2S = PbS\downarrow + 2\,HNO_3$.

Švino sulfido-PbS nuosėdos ištirpsta karštoj azoto rūgšty:

$$3\,PbS + 8\,HNO_3 = 3\,Pb(NO_3)_2 + 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O + 3\,S\downarrow.$$

§ 56. *Metalinio cinko veikimas.* — Išskiria metalinį šviną:

$$Pb(NO_3)_2 + Zn = Zn(NO_3)_2 + Pb\downarrow.$$

Pastaba. — Pasinaudojant metalinio cinko lazdele galima gauti t. v. „švino medis“.

Gyvsidabris - Hg.

§ 57. Metalinis gyvsidabris ištirpsta, tik tokių rūgščių veikiamas, kurios turi oksiduojamos galios (HNO_3, karšta konc. H_2SO_4);

taip, antai: $3\,Hg + 8\,HNO_3 = Hg(NO_3)_2 + 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O$.

§ 58. *Kaitros veikimas.* — Sumaišius sauso gyvsidabrio junginio su sausa dehidratuota soda (t. y. su Na_2CO_3, o ne su paprasta kristalinė soda-$Na_2CO_3.10H_2O$) ir dar su anglies milteliais ar su sausu natrio formiatu-HCO_2Na, mišinį paskui pakaitinus visai sausame mėgintuvėly, ant mėgintuvėlio sienelių atsiranda smulkių metalinio gyvsidabrio lašelių*).

$$2\,HgNO_3 + Na_2CO_3 = Hg_2CO_3 + 2\,NaNO_3,$$

o toliau: $2\,Hg_2CO_3 + C = 4\,Hg\uparrow + 3\,CO_2\uparrow$.

§ 59. *Palaidų metalų vario, aliuminio, cinko veikimas.* — Gyvsidabrio junginiai duodasi redukuojami iki palaido metalo-Hg:

---

*) Ypač gerai galima bus tai pastebėti, jei mėgintuvėlio sieneles patrinsime filtruojamuoju popierėliu.

$Cu + 2\,HgNO_3 = Cu(NO_3)_2 + 2\,Hg$, arba bendrai: $Cu + 2\,Hg^{+} = Cu^{++} + 2\,Hg$.

Išsiskyręs čia palaidas gyvsidabris padaro su likusiu palaidu kitu metalu (variu, aliuminiu, cinku) lydinį — baltą, blizgančią amalgamą.

Amalgamos reakcijos atlikimas. — Ant gerai išvalytos metalo (sakysime ant vario monetos) plokštelės deda vieną lašą gyvsidabrio junginio ir laiko tai 5 — 10 min. Pasidariusią ant metalo paviršiaus dėmę trina skarele ar filtruojamuoju popierėliu — dėmė įgauna baltą metalinės blizgos spalvą.

1-valenčio gyvsidabrio reakcijos.

§ 60. *Šarmų* (NaOH, KOH) *veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas:

$$2\,HgNO_3 + 2\,NaOH = Hg_2O\downarrow + H_2O + 2\,NaNO_3.$$

Nuosėdos ištirpsta azoto rūgšty:

$$Hg_2O + 2\,HNO_3 = 2\,HgNO_3 + H_2O.$$

§ 61. *Amoniako veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas, kurių sudėtis iš dalies atatinka lygtį:

$$2\,HgNO_3 + 2\,NH_3 = NH_2Hg_2NO_3\downarrow + NH_4NO_3;$$

be to, čia paskui pasidaro ir metalinio gyvsidabrio juodų smulkių nuosėdų pavidalu: $NH_2Hg_2NO_3 = NH_2HgNO_3\downarrow + Hg\downarrow$.

Pastaba. — Geriau negu $NH_2Hg_2NO_3$ žinomas yra junginys NH_2Hg_2Cl; jo pasidaro, užpylus amoniaku gyvsidabrio (I) chlorido-HgCl nuosėdas; reakcija eina pagal lygtį:

$2\,HgCl + 2\,NH_3 = NH_2Hg_2Cl\downarrow + NH_4Cl$, ir toliau: $NH_2Hg_2Cl = NH_2HgCl\downarrow + Hg\downarrow$.

§ 62. *Sulfidų* (H_2S, $(NH_4)_2S$, Na_2S) *veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas:

$$2HgNO_3 + H_2S = HgS\downarrow + Hg\downarrow + 2HNO_3.$$

Nuosėdos (HgS) ištirpsta karališkame vandeny (3 tūriai konc. HCl + 1 tūris konc. HNO_3):

$$3HgS + 8HNO_3 + 6HCl = 3HgCl_2 + 8NO\downarrow + 3H_2SO_4 + 4H_2O.$$

Pastaba. — Metalinis gyvsidabris*), kuris taip pat sudaro čia nuosėdas, ištirpsta karališkame vandeny dar sklandžiau:

$$3Hg + 2HNO_3 + 6HCl = 3HgCl_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O,$$

be to, jis ištirpsta (žiūr. § 57) ir azoto rūgšty.

§ 63. *Chloridų (HCl, NaCl, NH_4Cl ir t. t.)* veikimas. — Išskiria baltas nuosėdas:

$$HgNO_3 + HCl = HgCl\downarrow + HNO_3.$$

Nuosėdos ištirpsta:

(i) konc. azoto rūgšty: $6HgCl + 8HNO_3 = 3HgCl_2 + 3Hg(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$.

(ii) bromo vandeny: $2HgCl + Br_2 = HgCl_2 + HgBr_2$.

§ 64. *Alavo 2-chlorido-$SnCl_2$ veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas:

$$2HgCl + SnCl_2 = 2Hg\downarrow + SnCl_4.$$

2-valenčio gyvsidabrio reakcijos.

§ 65. *Šarmų* (NaOH, KOH) *veikimas.* — Išskiria geltonas nuosėdas:

$$HgCl_2 + 2NaOH = HgO\downarrow + 2NaCl + H_2O;$$

nuosėdos pigiai ištirpsta rūgštyse: $HgO + 2HCl = HgCl_2 + H_2O$.

§ 66. *Amoniako veikimas.* — Išskiria baltas nuosėdas:

$$HgCl_2 + 2NH_3 = NH_2HgCl\downarrow + NH_4Cl^*)$$

Nuosėdos ištirpsta:

(i) rūgštyse: $NH_2HgCl + 2HCl = NH_4Cl + HgCl_2$,

(ii) karštame amonio chloride-NH_4Cl: $NH_2HgCl + NH_4Cl = HgCl_2 + 2NH_3$**).

---

*) Reakcijose atsipalaiduojąs gyvsidabris (lygiai taip pat ir tokie, antai, metalai: Ag, Au, Bi, Pb), dažnai turi juodų miltelių pavidalą.

*) NH_2HgCl yra lyg ir NH_4Cl, kuriame H_2 pavaduota gyvsidabrio.

**) Iš dalies čia pasidaro junginio: $HgCl_2.2NH_3$.

§ 67. *Jodidų veikimas.* — Išskiria raudonas nuosėdas:

$$HgCl_2 + 2\,KJ = HgJ_2\downarrow + 2\,KCl.$$

Nuosėdos ištirpsta rūgštyse, o taip pat ir kalio jodido pertekliuje:

$$HgJ_2 + 2\,KJ = K_2[HgJ_4].$$

§ 68. *Sulfidų* (H_2S, Na_2S, $(NH_4)_2S$) *veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas:

$$HgCl_2 + (NH_4)_2S = HgS\downarrow + 2\,NH_4Cl.$$

Pastaba. — Jei būtų veikta hidrosulfido-H_2S vandeniu, iš pradžių pasidaro baltos, geltonos nuosėdos - $nHgS.mHgCl_2$, kurios reagento pertekliaus ir šilimos veikiamos, virsta juodomis — HgS.

HgS nuosėdos ištirpsta karališkame vandeny (žiūr. § 62).

§ 69. *Alavo 2-chlorido-*$SnCl_2$ *veikimas.* — Išskiria iš pradžių baltas nuosėdas:

$$2\,HgCl_2 + SnCl_2 = SnCl_4 + 2\,HgCl\downarrow.$$

Reagento ($SnCl_2$) pertekliaus veikiamos nuosėdos patampa juodos:

$$2\,HgCl + SnCl_2 = 2\,Hg\downarrow + SnCl_4.$$

Pirmoji analitinė grupė.

§ 70. Pirmąją analitinę grupę sudaro: sidabras $\left(\overset{+}{Ag}\right)$, 1-valentis gyvsidabris $\left(\overset{+}{Hg}\right)$, švinas $\left(\overset{++}{Pb}\right)$.

Grupės reagentas — druskos rūgštis-HCl, nes tik pirmosios grupės chloridai yra, bendrai imant, netirpūs junginiai.

Pirmosios grupės atskyrimas.

§ 71. Tiriamasis tirpalas, kuriame neturi būti daug azoto rūgšties, suleidžiamas paprastoje temperatūroje su prask. druskos rūgšties nedideliais kiekiais; prask. druskos rūgšties pila keletą kartų, kol, pagaliau, nuo naujos druskos rūgšties porcijos daugiau nebepasidaro nuosėdų. Dabar visą mišinį (kiek galima daugiau šaltą) filtruoja.

Nuosėdos. — AgCl, HgCl, $PbCl_2$.

Filtratas. — Visų kitų metalų cloridai ir dar nedaug $PbCl_2$

Pirmosios grupės tyrimas.

§ 72. *Likusias ant filtro § 71-jo nuosėdas* (AgCl, HgCl, $PbCl_2$) perplauna ant filtro šaltu ir labai praskiestu druskos rūgšties tirpalu, atmesdami perplaunamąjį skystimą. Tai atlikę užvirina vandens 1/5 — 1/7 dalį mėgintuvėlio ir pila ant filtro su perplautomis nuosėdomis; filtratą surenka, užvirina ir vėl pila ant nuosėdų (ant filtro). Operaciją šią kartoja 4 — 5 sykius, vartodami visą laiką vieną ir tą pačią skystimo porciją.

Operacijos išdava:
vandeniniame ekstrakte — $PbCl_2$,
liekanose ant filtro — AgCl, HgCl.

§ 73. *§ 72-jo vandeninio ekstrakto tyrimas.* — Ekstraktą suleidžia su amonio sulfato-$(NH_4)_2SO_4$ 0,5 — 1 ccm*). Švino esant, atsiranda čia baltų, netirpių sieros rūgšty nuosėdų ($PbSO_4$).

Jei reakcija išeitų neryški, t .y. jei nuosėdų bei drumzlių negalima būtų gerai pastebėti**), ar jei kiltų abejonių dėl nuosėdų bei drumzlių sudėties, visą gautąjį mišinį (vandeninis § 72-jo ekstraktas + amonio sulfatas) pila ant naujai pagaminto filtro ir žiūri, kad visos nuosėdos bei drumzlės (jei tik jų buvo pastebėta) patektų ant filtro. Skystimui visai nuvarvėjus nuo filtro, pila ant filtro amonio acetato; filtratą surinkę, pila jį vėl ant filtro, pakartodami šią operaciją keletą sykių; gautąjį šiuo būdu skystimą suleidžia su kalio chromato tirpalu***). Geltonos nuosėdos ($PbCrO_4$) *rodys čia švinį esant.*

§ 74. *§ 72-jo liekanas* apipila ant filtro amoniaku (1/4 mėgintuvėlio). *Gyvsidabrio esant, atsiranda juoda metalinio gyvsidabrio dėmė.* Sidabrui aptikti, surenka amoniakinį filtratą (gali būti $[Ag(NH_3)_2]Cl$), virina jį, kol išnyks amoniako kvapas, o paskui parūgština azoto rūgštimi (patikrinti lakmaus popierėliu!). *Sidabro esant, atsiranda baltų drumzlių* (AgCl).

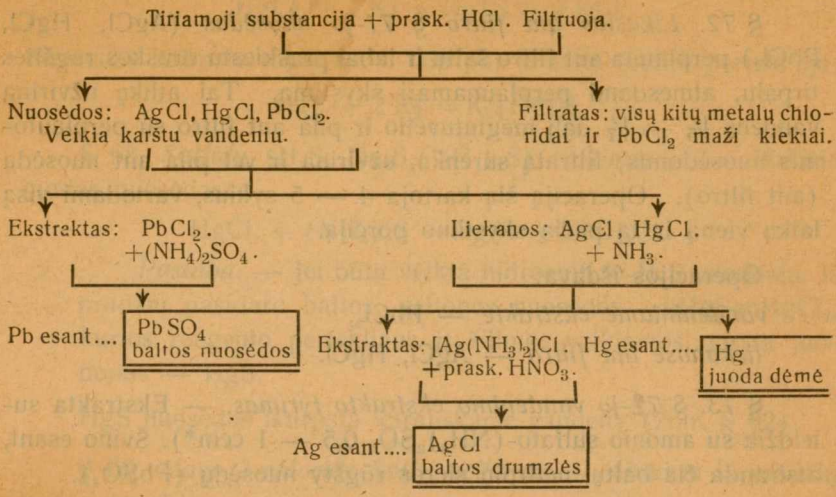
---

*) Švino sulfato nuosėdos, bendrai imant, sunku pastebėti, jei jų esti maži kiekiai, tačiau jos duodasi filtro sulaikomos ir paskui tinkamu būdu veikiamos amonio acetato.

**) Būtų labai gerai pridėti dar ir alkoholio 5 — 10 ccm, nes švino sulfatas ypač menkai tetirpsta alkoholy.

***) Švino chromatas daug menkiau tetirpsta vandeny ir amonio acetate, negu švino sulfatas.

§ 75. **Pirmosios grupės schema.**



§ 76. *Pastabos prie pirmosios grupės schemos.*

Jei tiriamame tirpale sidabro būtų labai mažai, sulyginant su 1-valenčiu gyvsidabriu, naudinga pavartoti toksai metodas.

Pradūrę filtro galą stikline lazdele, nuplauna į mėgintuvėlį § 71-jo liekanas, pripila karališkojo vandens, laiko visa 5 minutes, paskui virina, kol paliks visai mažai skystimo ir, pagaliau, praskiedę vandeniu filtruoja:

ant filtro — AgCl,

filtrate — $HgCl_2$.

Sidabrui aptikti, liekanas ant filtro veikia amoniaku, o gautąjį amoniakinį filtratą suleidžia su HNO_3. *Baltos drumzlės:* AgCl.

Gyvsidabriui (tiriamame tirpale anksčiau jis buvo 1-valenčio jono-$\overset{+}{Hg}$ pavidalu) aptikti, suleidžia filtratą su alavo 2-chloridu-$SnCl_2$. *Baltos, o paskui pilkos nuosėdos rodys buvus tiriamame tirpale 1-valenčio gyvsidabrio.*

Varis - Cu.

§ 77. Metalinis varis pigiai ištirpsta šiltoj azoto rūgšty:

$$3\,Cu + 8\,HNO_3 = 3\,Cu(NO_3)_2 + 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O.$$

Varis ištirpsta ir karštoje konc. sieros rūgšty:

$$Cu + 2\,H_2SO_4 = CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2\,H_2O.$$

§ 78. *Šarmų* (NaOH, KOH) *veikimas.* — Išskiria žalsvai mėlynas nuosėdas:

$$CuSO_4 + 2\,NaOH = Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Nuosėdos, virinamos, pajuosta: $Cu(OH)_2 = CuO + H_2O$.

§ 79. *Amoniako veikimas.* — Išskiria mėlynas nuosėdas, kurios pigiai ištirpsta, amoniako pertekliui nors ir mažam esant:

$CuSO_4 + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]SO_4$, arba: $\overset{++}{Cu} + 4NH_3 = [Cu(NH_3)_4]^{++}$.

Pasidaręs čia tirpalas turi mėlyną spalvą.

§ 80. *Kalio jodido-*KJ *veikimas.* — Išskiria baltas 1-valenčio vario jodido-CuJ nuosėdas ir palaidą jodą-J_2:

$$2\,CuSO_4 + 4\,KJ = 2\,CuJ\downarrow + J_2 + 2\,K_2SO_4.$$

Nuosėdų balta spalva išeina aikštėn tik tąsyk, jei jos bus perplautos kalio jodido-KJ tirpalu, kuris ekstraguoja palaidą jodą, sudarydamas mažai pastovų junginį $KJ.J_2$.

§ 81. *Sulfidų* (H_2S, Na_2S, $(NH_4)_2S$) *veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas — CuS bei Cu_2S mišinį. Nuosėdos pigiai tirpsta karštoje prask. azoto rūgšty; taip, antai

$$3\,Cu_2S + 16\,HNO_3 = 6\,Cu(NO_3)_2 + 4\,NO + 3\,S + 8\,H_2O.$$

§ 82. *Reakcija su fosforo-mobildeno rūgštimi-*$H_3PO_4.12MoO_3$; 1-valenčio vario junginiai (sakysime, CuCN ir atatinkami kompleksiniai cianidai)*) redukuoja fosforo-molibdeno rūgštį-$H_3PO_4.12MoO_3$ iki „molibdeno mėlio".

Reakcijos atlikimas. — Ant filtruojamojo popierėlio deda tiriamojo tirpalo lašą, kalio cianido-KCN lašą, fosforo-molibdeno rūgšties-$H_3PO_4.12MoO_3$ tirpalo lašą ir pagaliau prask. druskos rūgšties lašą. Atsiranda mėlyna dėmė.

Pastaba. — (i) Reakcijai kliudo sulfidai (sulfido jonas-$\overline{\overline{S}}$ bendrai), 3-valentis stibis $\left(\overset{+++}{Sb}\right)$, 2-valentis alavas $\left(\overset{++}{Sn}\right)$; taigi, prieš atliekant anksčiau sakytąją reakciją, tiriamasis mišinys reikalinga garinti drauge su konc. azoto rūgštimi beveik

*) 1-valenčio vario cianidai atsiranda, lygiai kaip ir 1-valenčio vario jodidas, tiesiog iš vario sulfato - $CuSO_4$; taip, antai:

$$2CuSO_4 + 4KCN = 2CuCN\downarrow + 2K_2SO_4 + (CN)_2\uparrow.$$

iki sauso*), o paskui pridėti kiek vandens ar labai praskiestos druskos rūgšties.

(ii) Kiek didesni azoto rūgšties kiekiai kliudo reakcijai, taigi, prieš atliekant anksčiau sakytąją reakciją, tiriamasis mišinys reikia išgarinti beveik iki sauso, jei tik čia būtų azoto rūgšties; išgarinta substancija reikia suleisti su mažais vandens ar labai praskiestos druskos rūgšties kiekiais.

Bismutas - Bi.

§ 83. Metalinis bismutas pigiai ištirpsta azoto rūgšty:

$$Bi + 4\,HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + NO\uparrow + 2\,H_2O.$$

§ 84. *Vandens veikimas.* — Bismuto druskos pigiai duodasi hidrolizuojamos ir išskiria, vandens pertekliaus veikiamos, baltas kristalines nuosėdas; reakcijos schemą galėtų čia būti tokia:

$$Bi(NO_3)_3 + H_2O = BiONO_3\downarrow + 2\,HNO_3;$$

arba: $\overset{+++}{Bi} + 2\,\overset{-}{OH} + \overset{-}{NO_3} + 2\,\overset{+}{H} \rightarrow Bi(OH)_2NO_3 + 2\overset{+}{H}$

ir toliau: $Bi(OH)_2NO_3 \rightarrow BiONO_3\downarrow + H_2O.$

Kalbamos nuosėdos rūgštyse tirpsta:

$$BiONO_3 + 2\,HNO_3 = Bi(NO_3)_3 + H_2O.$$

Reakcijos mechanizmas. — Bismutas yra silpno bazogeniškumo metalas, kitaip sakant, bismuto sudarytoji bazė, t. y. bismuto hidroksidas-$Bi(OH)_3$ yra silpna; taigi, sakytos bazės jonai $\overset{+++}{Bi}$ ir $\overset{-}{OH}$ gali koegzistuoti draugė tik labai mažomis koncentracijomis. Jei dabar tokių jonų pasitaikytų didesnės koncentracijos, jie asociuojasi ir sudaro nuosėdas $Bi(OH)_3$, $Bi(OH)_2NO_3$, $BiONO_3$ ir t. t.

Paimsime tad $Bi(NO_3)_3$ ir H_2O sistemą:

$$\begin{cases} Bi(NO_3)_3 = \overset{+++}{Bi} + 3\overset{-}{NO_3} \ldots . \text{(disociacija vyksta gerai),} \\ H_2O = \overset{+}{H} + \overset{-}{OH} \ldots . \text{(disociacija vyksta labai menkai).} \end{cases}$$

---

*) Konc. azoto rūgštis oksiduoja sulfidus, 3-valentį stibį, 2-valentį alavą.

Esant čia drauge $\overset{+++}{Bi}$ ir $\overset{-}{OH}$ jonų, įvyksta sakytų jonų asociacija, dalyvaujant be to dar ir $\overset{-}{NO_3}$ jonams:

$$Bi(NO_3)_3 = \overset{+++}{Bi} + \overset{-}{NO_3} \quad + \overset{-}{NO_3} + \overset{-}{NO_3},$$
$$2H_2O = \overset{-}{OH} + \overset{-}{OH} \quad + \overset{+}{H} + \overset{+}{H}.$$
$$\downarrow$$
$$Bi(OH)_2NO_3$$

Ir toliau: $Bi(OH)_2NO_3 \rightarrow BiONO_3 + H_2O$.

Iš schemos eina, jog čia iš neutralaus vandens bus pagrobti hidroksilo jonai-$\overset{-}{OH}$, vadinasi, liks hidrogeno jonų-$\overset{+}{H}$ perteklius; tai ir rodo lakmaus popierėlis, nusidažydamas raudonai.

Suprantamas dalykas, jog, rūgšties pridėjus, nuosėdos turi pranykti, nes nuo rūgšties hidrogeno jonų-$\overset{+}{H}$ turi pranykti hidroksilo jonai-$\overset{-}{OH}$, kurie yra taip reikalingi nuosėdoms susidaryti.

§ 85. *Šarmų, amoniako veikimas.* — Išskiria baltas nuosėdas*):

$$Bi(NO_3)_3 + 3\,NaOH = Bi(OH)_3\downarrow + 3\,NaNO_3.$$

§ 86. *Sulfidų* (H_2S, Na_2S, $(NH_4)_2S$) *veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas:

$$2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,H_2S = Bi_2S_3\downarrow + 6\,HNO_3.$$

Nuosėdos ištirpsta karštoj prask. azoto rūgšty:

$$Bi_2S_3 + 8\,HNO_3 = 2\,Bi(NO_3)_3 + 3\,S + 2\,NO\uparrow + 4\,H_2O.$$

§ 87. *Natrio stanito veikimas.* — Natrio stanitas-Na_2SnO_2**) redukuoja 3-valentį bismutą iki palaido metalo-Bi, pats patapdamas natrio stanatu-Na_2SnO_3:

$$3\,Na_2SnO_2 + 2\,Bi(OH)_3 = 3\,Na_2SnO_3 + 2\,Bi\downarrow + 3\,H_2O.$$

---

*) Jei šio vadovėlio tekste nieko nekalbama, kur nuosėdos ištirpsta, reikia tai suprasti taip, kad tokios nuosėdos ištirpsta prask. rūgštyse.

**) Natrio stanito tirpalui paruošti suleidžia alavo 2-chlorido - $SnCl_2$. 1 ccm su natrio šarmais 10 — 12 ccm.

Reakcijos atlikimas. — Paruošia natrio stanito-Na_2SnO_2 maždaug 10 ccm ir į šį tirpalą pila tiriamojo tirpalo keletą lašų. Bismuto esant, atsiranda juodų metalinio bismuto nuosėdų.

Pastabos. — (i) Pilant bismuto druskos į šarmingą stanito tirpalą, iš pradžių pasidaro baltų bismuto hidroksido-$Bi(OH)_3$ nuosėdų.

(ii) Švino druskos daro natrio stanito reakciją su bismutu daug jautresnę, o gyvsidabrio ar sidabro druskos kliudo šiai reakcijai — išsiskiria metalinio gyvsidabrio ar sidabro juodos nuosėdos.

Arsenikas-As.

3-valenčio arseniko reakcijos.

§ 88. *Rūgščių veikimas.* — Tirpdo 3-valenčio arseniko junginius (išimtį sudaro arseniko sulfidas-As_2S_3, kurį tirpdo tik karšta konc. azoto rūgštis ar karališkasis vanduo). Ypač ryškiai veikia čia konc. druskos rūgštis, kuri iš dalies paverčia arseniko junginius chloridais:

$$As_2O_3 + 6HCl \rightleftarrows 2AsCl_3 + 3H_2O;$$

juo didesnė yra konc. druskos rūgšties koncentracija, juo daugiau reakcija nueina viršutinio iešmėlio kryptimi; vanduo nukreipia reakciją atvirkščia linkme.

§ 89. *Šarmų ir amoniako veikimas.* — Tirpdo daugumą 3-valenčio arseniko junginių — pasidaro arsenitų; taip, antai:

$$As_2O_3 + 2NaOH = 2NaAsO_2 + H_2O.$$

Pastaba. — Suleidžiant parūgštintus 3-valenčio arseniko tirpalus su šarmais, iš pradžių gali atsirasti nuosėdų ($As_2O_3.nH_2O$, $As(OH)_3$), kurios pigu ištirpdyti, pridėjus kiek daugiau šarmų.

§ 90. *Oksidatorių veikimas.* — Sklandžiai paverčia 3-valentį arseniką 5-valenčiu. Taip, antai:

$$As(HO)_3 + H_2O + J_2 \rightleftarrows H_3AsO_4 + 2HJ.$$

*) Arseniko 3-chloridas yra lakus junginys ir duodasi paverčiamas į garus, jei jo tirpalas būtų virinamas ilgesnį laiką.

Įdomu pažymėti, jog reakcija čia vyksta viršutinio iešmėlio linkme tik tuomet, kai bus sumažinta palaidos rūgšties (HJ, H_3AsO_4) koncentracija. Tai galima atlikti, pridedant natrio hidrokarbonato-$NaHCO_3$:

$$HJ + NaHCO_3 = NaJ + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Rūgščiame tirpale reakcija nueina kaip tik apatinio iešmėlio linkme, vadinasi arseniko rūgštis-H_3AsO_4 duodasi redukuojama, kai bus veikiama jodidų rūgščiame tirpale; tąsyk palaido jodo (J_2) koncentracija didėja.

§ 91. *Bettendorfo reagento veikimas.* — Bettendorfo reagentes, t. y. konc. druskos rūgšties-HCl didelio pertekliaus ir alavo 2-chlorido-$SnCl_2$ mišinys, redukuoja 3-valentį arseniką iki palaido metalo:

$$2AsCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2As\downarrow.$$

Reakcijos atlikimas. — Suleidžia 1 — 2 lašu tiriamojo tirpalo su Bettendorfo reagento 1 — 2 ccm ir mišinį laiko 10 minučių; atsiranda rusvų drumzlių, o paskui ir nuosėdų.

Pastaba. — Jonai $\overset{+}{Hg}$, $\overset{++}{Hg}$, iš dalies $\overset{+}{Ag}$ kliudo šiai reakcijai: atsiranda nuosėdų ir nėsant arseniko. Sakytieji jonai gali būti pašalinti, virinant dirbamąjį tirpalą su paprastu, t. y. nekoncentruotu alavo 2-chlorido-$SnCl_2$ tirpalu (o arsenikas lieka čia tirpale*)).

§ 92. *Sulfidinės rūgšties-*H_2S *veikimas.* — Nudažo 3-valenčio arseniko tirpalą geltonai — pasidaro koloidalus arseniko sulfido-As_2S_3 tirpalas:

$$3H_2S + 2As(OH)_3 = As_2S_3 + 6H_2O.$$

Toksai koloidalus tirpalas, konc. druskos rūgšties pridėjus, išskiria arseniko sulfido-As_2S_3 geltonas nuosėdas**); vadinasi, koloidas duodasi čia koaguliuojamas rūgšties poveikiu.

---

*) Arsenikas gali būti čia išskirtas į nuosėdas tik tąsyk, kai bus veikiamas mišinio: konc. HCl didelis perteklius + konc. $SnCl_2$.

**) Arseniko sulfido - As_2S_3 nuosėdų pasidaro iš karto, kai tik bus paveikta H_2S - vandeniu, jei dirbamasis tirpalas anksčiau buvo stipriai parūgštintas konc. druskos rūgštimi.

Arseniko sulfidas-As_2S_3 ištirpsta, karališkojo vandens ar karštos konc. azoto rūgšties paveiktas:

$$As_2S_3 + 28HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 3H_2SO_4 + 28NO_2\uparrow + 8H_2O.$$

Arseniko sulfidas-As_2S_3 ištirpsta, amoniako, amonio karbonato, amonio sulfido, amonio polisulfido, natrio sulfido paveiktas: $As_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3AsS_3$, $As_2S_3 + 3(NH_4)_2S = 2(NH_4)_3AsS_3$; iš tokių šarmingų tirpalų rūgštys vėl išskiria arseniko sulfido-As_2S_3 nuosėdų; taip, antai:

$$Na_3AsS_3 + 3HCl = H_3AsS_3 + 3NaCl \text{ ir } 2H_3AsS_3 = As_2S_3\downarrow + 3H_2S\uparrow.$$

Pastaba. — Sulfidinės rūgšties, arba *hidrosulfido*-H_2S *reakcija tinka arsenikui identifikuoti, esant jo drauge su kitais metalais.* Atlieka ją šiuo būdu: tiriamojo tirpalo 0,5 — 1 ccm suleidžia mėgintuvėly su konc. druskos rūgšties 5 — 10 ccm, o paskui atsargiai pila į mėgintuvėlį H_2S-vandens 1 — 2 ccm taip, kad H_2S-vanduo išsilaikytų mišinio viršutinėje pusėj. Arseniko esant, atsiranda geltonų arseniko sulfido-As_2S_3 drumzlių mišinio viršutinėje pusėj; visam mišiniui pastovėjus ilgesnį laiką, atsiranda ir kitų metalų sulfidų, kurie jau užstoja arseniko sulfidą-As_2S_3.

5-valenčio arseniko reakcijos.

§ 93. *Rūgščių veikimas.* — Tirpdo 5-valenčio arseniko junginius (išimtį sudaro As_2S_5, kurį tirpdo tik karšta konc. azoto rūgštis ar karališkasis vanduo). Taip, antai:

$$MgNH_4AsO_4 + 3HCl = MgCl_2 + NH_4Cl + H_3AsO_4.$$

§ 94. *Šarmų ir amoniako veikimas.* — Tirpdo kai kuriuos 5-valenčio arseniko junginius — pasidaro arsenatų; taip, antai:

$$As_2O_5 + 4KOH = 2K_2HAsO_4 + H_2O.$$

§ 95. *Sulfidinės rūgšties*-H_2S *veikimas.* — Labai sunkiai teišskiria arseniko sulfidų-As_2S_5, As_2S_3 nuosėdas; reakcija vyksta kiek greičiau, kai bus pridėta daug konc. druskos rūgšties:

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_5\downarrow + 8H_2O;$$

$$2H_3AsO_4 + 5H_2S = As_2S_3\downarrow + 2S + 8H_2O.$$

Nuosėdų pasidaro daug geriau, kai bus pridėta dar tirpaus jodido (KJ, NH_4J):

iš pradžių: $KJ+HCl=HJ+KCl$ ir $H_3AsO_4+2HJ=H_3AsO_3+J_2+H_2O$;
o toliau: $2H_3AsO_3+3H_2S=As_2S_3\downarrow+6H_2O$ ir $J_2+H_2S=2HJ+S\downarrow$.

Arseniko sulfidų-As_2S_3, As_2S_5 *nuosėdų savybės:* (i) ištirpsta karštoj konc. azoto rūgšty ir karališkame vandeny; taip, antai:

$$As_2S_5 + 40HNO_3 = 2H_3AsO_4 + 40NO_2\uparrow + 5H_2SO_4 + 12H_2O.$$

(ii) ištirpsta amoniake, šarmuose, amonio bei natrio sulfiduose; taip, antai:

$As_2S_5+3Na_2S=2Na_3AsS_4$; $As_2S_5+3(NH_4)_2S=2(NH_4)_3AsS_4$;

o iš tokių tirpalų rūgštys vėl išskiria nuosėdas:

$$2Na_3AsS_4 + 6HCl = As_2S_5\downarrow + 3H_2S\uparrow + 6NaCl.$$

§ 96. *Bettendorfo reagento veikimas.* — Bettendorfo reagentas, t. y. konc. druskos rūgšties didelio pertekliaus ir alavo 2-chlorido-$SnCl_2$ mišinys, redukuoja 5-valentį arseniką iki 3-valenčio:

$$H_3AsO_4 + 2HCl + SnCl_2 = H_3AsO_3 + H_2O + SnCl_4,$$

o paskui reakcija nueina pagal § 88-jo ir § 91-jo lygtis.

§ 97. *Amonio molibdato-*$(NH_4)_2MoO_4$ *veikimas.* — Reakcija vyksta visai analogišku būdu, kaip ir fosforo rūgšties atveju (žiūr. § 30); čia pasidaro geltonų kristalinių nuosėdų

$$(NH_4)_3[PO_4.12MoO_3];$$

pažymėtina tačiau, kad šių nuosėdų pasidaro tik tąsyk, kai dirbamasis mišinys bus truputį šildomas (virinti nereikia!).

Pastaba. — Iš anksčiau sakyto eina, jog arseniko rūgštis (5-valentis arsenikas) gali užstoti fosforo rūgštį reakcijoje su amonio molibdatu. Taigi, norint aptikti fosforo rūgštį, reikia pirmiau suardyti arseniko rūgštis ir, bendrai, atsipalaiduoti nuo arseniko, o tai galima atlikti, veikiant H_2S-vandeniu, druskos rūgštimi bei amonio jodidu pagal § 95; arseniką pašalinus (arseniko sulfidų nuosėdas nufiltravus), reikia visas dirbamasis mišinys išgarinti iki sauso, liekanos ištirpdyti azoto rūgšty, skystimas perfiltruoti ir skaidrus filtratas paleisti į § 30-jo reakciją.

Alavas-Sn.

§ 98. Metalinis alavas ištirpsta konc. druskos rūgšty ir šaltoje prask. azoto rūgšty:

$$Sn+2HCl=SnCl_2+H_2\uparrow;$$

$$3Sn+8HNO_3=3Sn(NO_3)_2+2NO\uparrow+4H_2O.$$

Konc. azoto rūgštis paverčia metalinį alavą balta netirpia (net rūgštyse) „alavo rūgštimi"-$SnO_2.aq.$:*)

$$4HNO_3+Sn=SnO_2\downarrow+4NO_2\uparrow+2H_2O.$$

§ 99. *Šarmų ir amoniako veikimas.* — Išskiria baltas alavo hidroksido-$Sn(OH)_2$ nuosėdas: $SnCl_2+2KOH=Sn(OH)_2\downarrow+2KCl$.

Alavo hidroksido-$Sn(OH)_2$ nuosėdos ištirpsta:

(i) šarmuose, pasidarant stanitams:

$$Sn(OH)_2+2NaOH=SnO_2Na_2+2H_2O;$$

(ii) rūgštyse: $Sn(OH)_2+2HCl=SnCl_2+2H_2O$.

Alavo hidroksidas-$Sn(OH)_2$ yra *amfoterinis* junginys (žiūr. § 51): jo disociacija į jonus gali vykti dvejopu būdu:

$$2\overset{+}{H}+SnO_2^{--}\rightleftarrows SnO_2H_2\rightleftarrows Sn^{++}+2\overset{-}{O}H;$$

šarmų pertekliui esant (hidroksilo jonų-$\overset{-}{O}H$ didelei koncentracijai esant), elektrolitinė disociacija nukrypsta apatinio iešmėlio linkme — susidaro stanito jonų-SnO_2^{--}; rūgšties pertekliui esant (hidrogeno jonų-$\overset{+}{H}$ didelei koncentracijai esant), disociacija nukrypsta viršutinio iešmėlio linkme — atsiranda alavo jonų-Sn^{++}.

§ 100. *Gyvsidabrio 2-chlorido* $HgCl_2$ *veikimas.* — Išskiria baltas ($HgCl$), pilkas (Hg) nuosėdas:

$$2HgCl_2+SnCl_2=2HgCl\downarrow+SnCl_4;\quad HgCl_2+SnCl_2=Hg\downarrow+SnCl_4.$$

Pastaba. — Anksčiau sakytoji reakcija gerai vyksta rūgščiame (HCl) tarpe, šarmingame tarpe 2-valentis alavas irgi pasireiškia kaipo reduktorius (žiūr. § 87-jo stanito reakciją bismuto druskų atžvilgiu). Taigi, iš viso 2-valentis ala-

*) Netirpi „alavo rūgštis" gali būti suardyta, kai bus lydoma su sausu natrio peroksidu - Na_2O_2.

vas yra reduktorius. Pasirodo, jisai gerai redukuoja ir fosforo molibdeno rūgštį-$H_3PO_4.12MoO_3$, ir jos druską-$(NH_4)_3[PO_4.12MoO_3]$ iki „molibdeno mėlio“, todėl jis gali kliudyti § 30-jo ir ypač § 82-jo reakcijai; kad to nebūtų, reikia tiriamasis tirpalas virinti drauge su bromo vandeniu,*) kuris oksiduoja 2-valentį alavą: $2SnCl_2+2Br_2=SnCl_4+SnBr_4$.

§ 101. *Sulfidinės rūgšties* H_2S *veikimas.* — Išskiria iš ne labai rūgščių tirpalų rusvas alavo sulfido-SnS nuosėdas:

$$SnCl_2 + H_2S = SnS\downarrow + 2HCl.$$

*Alavo sulfido-*SnS *savybės:*

(i) Pigiai ištirpsta konc. druskos rūgšty:

$$SnS + 2HCl = SnCl_2 + H_2S\uparrow.$$

(ii) Netirpsta amoniake-NH_3, amonio sulfide-$(NH_4)_2S$.

(iii) Ištirpsta amonio polisulfide-$(NH_4)_2S_x$, natrio polisulfide-Na_2S_x;**) taip, antai:

$$SnS + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_2SnS_3;\quad SnS + Na_2S_2 = Na_2SnS_3.$$

Druskos rūgštis iš tokių šarmingų tirpalų vėl išskiria čia nuosėdų — SnS_2:

$$(NH_4)_2SnS_3 + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S\uparrow + SnS_2\downarrow;$$
$$Na_2SnS_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2S\uparrow + SnS_2\downarrow.$$

Pastaba. — (i) Kadangi, tirpinant alavo sulfidą-SnS polisulfiduose, šių reagentų vartojama, bendrai imant, tam tikras perteklius, tai, pridėjus paskui druskos rūgšties, atsiranda palaidos sieros nuosėdų iš reakcijos:

$$(NH_4)_2S_x + 2HCl = 2NH_4Cl + H_2S\uparrow + (x\text{-}1)S\downarrow.$$

(ii) Labai svarbu pažymėti, jog tirpinant alavo 2-sulfidą-SnS_2 konc. druskos rūgšty, reakcija vyksta šitaip:

$$SnS_2 + 4HCl = SnCl_4;$$

kitaip sakant, čia niekuomet nepasidaro 2-valenčio alavo, o tik 4-valenčio.

---

*) Palaido bromo - Br_2 perteklius reikia paskui visai pašalinti (virinant dirbamąjį mišinį ilgesnį laiką), nes jis toliau gali pakenkti kitoms (pavyzdžiui, § 82-jo) reakcijoms.

**) X gali būti čia 2, 3, 4, 5.

§ 102. *Palaidų metalų (cinko, magnio, švino, stibio, geležies) veikimas.* — (i) Cinkas ir magnis atpalaiduoja metalinį alavą:

$SnCl_2 + Zn = Sn\downarrow + ZnCl_2$; $SnCl_2 + Mg = MgCl_2 + Sn\downarrow$.

(ii) Geležis, švinas, stibis neveikia, bendrai imant, 2-valenčio alavo junginių druskos rūgšties tirpaluose .

§ 103. *2-valentis alavas duodasi oksiduojamas* ne tik anksčiau nurodytomis sąlygomis ($HgCl_2$, Br_2, 6-valenčio molibdeno junginių ir t. t. veikimas), bet ir tąsyk, kai bus paveiktas karšta azoto rūgštimi; taip, antai:

$$2H_2O + 3SnCl_2 + 2HNO_3 = 3SnO_2\downarrow + 6HCl + 2NO\uparrow;$$

pažymėtina, jog ir oro oksigenas gana gerai oksiduoja 2-valentį alavą; taip, antai: $2SnCl_2 + O_2 + 4HCl = 2SnCl_4 + 2H_2O$.

4-valenčio alavo reakcijos.

§ 104. *Šarmų veikimas.* — Šarmai gali išskirti baltas amorfes nuosėdas, kurios tačiau labai sklandžiai ištirpsta, net ir mažam šarmų pertekliui esant:

$$SnCl_4 + 4KOH = Sn(OH)_4\downarrow + 4KCl$$

ir tučtuojau: $Sn(OH)_4 + 2KOH = K_2SnO_3 + 3H_2O$.

§ 105. *Rūgščių veikimas.* — Rūgštys, bendrai imant, tirpdo kai kuriuos 4-valenčio alavo junginius, tačiau karšta konc. azoto rūgštis paverčia alavo junginius netirpia „alavo rūgštimi“-SnO_2.aq.

§ 106. *Sulfidinės rūgšties veikimas.* — Sulfidinė rūgštis, arba hidrosulfidas-H_2S gali paversti 4-valenčio alavo junginius alavo 2-sulfidu-SnS_2, kuris gerai tirpsta amonio sulfide, polisulfide.

§ 107. *Palaidų metalų veikimas.* — (i) Cinkas ir magnis redukuoja 4-valentį alavą iki metalo:

$SnCl_4 + 2Zn = 2ZnCl_2 + Sn\downarrow$, $SnCl_4 + 2Mg = 2MgCl_2 + Sn\downarrow$.

(ii) Geležis, švinas, stibis redukuoja 4-valentį alavą iki 2-valenčio:

$SnCl_4 + Fe = SnCl_2 + FeCl_2$; $SnCl_4 + Pb = PbCl_2 + SnCl_2$.

Stibis-Sb.

§ 108. Metalinis stibis menkai, sulyginant, tetirpsta rūgštyse, bet gerai karališkame vandeny; taip antai:

$$Sb + HNO_3 + 3HCl = SbCl_3 + NO\uparrow + 2H_2O^*).$$

§ 109. *Vandens veikimas.* — 3-valenčio stibio druskos pigiai duodasi vandens veikiamos, t. y. hidrolizuojamos ir padaro, vandens pertekliui esant, baltų nuosėdų. Reakcijos schema būtų čia tokia:

$$SbCl_3 + H_2O = SbOCl\downarrow + 2HCl.$$

Pastaba. — Stibis rodo labai silpną bazogeniškumą ir todėl jo druskos neišsilaiko vandeniniam tirpale; reakcijos mechanizmas bus čia visai analogiškas tam, ką turėjome bismuto atveju (žiūr. § 84). Suprantamas dalykas, kad rūgščių poveikiu hidrolizis sustabdomas ir nuosėdos ištirpsta. Šiaip gi visa ši reakcija yra labai charakteringa stibiui ir dažnai tinka identifikavimo tikslams.

§ 110. *Šarmų ir amoniako veikimas.* — Išskiria baltas nuosėdas:

$$SbCl_3 + 3NaOH = Sb(OH)_3\downarrow + 3NaCl.$$

Stibio hidroksido-$Sb(OH)_3$ nuosėdos ištirpsta:

(i) kalio šarmuose-KOH, pasidarant stibitams:

$$Sb(OH)_3 + KOH = SbO_3H_2K + H_2O;$$

(ii) rūgštyse: $Sb(OH)_3 + 3HCl = SbCl_3 + 3H_2O$.

Taigi, stibio hidroksidas-$Sb(OH)_3$ yra amfoterinis junginys (žiūr. § 51): jo disociacija gali vykti dvejopu būdu:

$$\overset{+}{3H} + \overset{---}{SbO_3} \rightleftarrows SbO_3H_3 \rightleftarrows \overset{+++}{Sb} + 3\overset{-}{OH};$$

šarmų pertekliui esant (hidroksilo jonų-OH didelei koncentracijai esant), elektrolitinė disociacija nukrypsta apatinio iešmėlio linkme, o rūgščių pertekliui esant (hidrogeno jonų-$\overset{+}{H}$ didelei kon-

*) Ši lygtis atatinka reakciją, kai veikiama druskos rūgšties dideliu pertekliumi, esant mažiems azoto rūgšties kiekiams; o jei būtų daugiau konc. azoto rūgšties, čia pasidaro Sb_2O_5. aq. ir iš dalies $SbCl_5$.

centracijai esant), elektrolitinė disociacija nukrypsta viršutinio iešmėlio linkme; pirmuoju atveju atsiranda stibito jonų-SbO_3^{---},*) o antruoju — stibio jonų-Sb^{+++}.

§ 111. *Sulfidinės rūgšties*-H_2S *veikimas.* — Sulfidinė rūgštis, arba hidrosulfidas-H_2S išskiria iš ne labai rūgščių tirpalų raudonas nuosėdas:

$$2SbCl_3 + 3H_2S = Sb_2S_3 \downarrow + 6HCl.$$

Stibio sulfido-Sb_2S_3 *savybės:* (i) ištirpsta konc. druskos rūgšty:

$$Sb_2S_3 + 6HCl = 2SbCl_3 + 3H_2S \uparrow.$$

(ii) ne labai blogai tirpsta amonio sulfide ir natrio sulfide: $Sb_2S_3 + 3Na_2S = 2Na_3SbS_3$, daug geriau — polisulfiduose: $Sb_2S_3 + (NH_4)_2S_2 = (NH_4)_3SbS_4$; o iš tokių tirpalų prask. rūgštys vėl išskiria nuosėdas:

$$2(NH_4)_3SbS_3 + 6HCl = Sb_2S_3 \downarrow + 6NH_4Cl + 3H_2S \uparrow.$$

§ 112. *Metalinio cinko, alavo veikimas.* — Redukuoja 3-valentį stibį iki palaido metalo:

$$2SbCl_3 + 3Sn = 2Sb \downarrow + 3SnCl_2.$$

Reakcijos atlikimas. — Reakcijai vartoja aukso, platinos ar, pagaliau, amalgamuoto vario paviršių**), uždėdami ant tokio paviršiaus stibio 3-chlorido-$SbCl_3$ (gerai parūgštinto konc. druskos rūgštimi) tirpalo lašą; į sakytąjį lašą įkiša staniolio (alavo popierėlio) gabalėlį taip, kad staniolis***) paliestų pačią amalgamą (event. auksą, platiną). Netrukus atsiranda juoda dėmė.

Šioji metalinio stibio dėmė netirpsta:

(i) konc. druskos rūgšty (skirtumas tarp stibio ir alavo)***),

(ii) natrio peroksido-Na_2O_2 vandeniniam tirpale (skirtumas tarp stibio ir arseniko).

---

*) Tiksliau pasakius, čia gali būti tokių jonų: $H_2SbO_3^-$, $HSbO_3^{--}$, SbO_3^{---}.

**) Amalgamuotą varį paruošia šiuo būdu: ant vario plokštelės (monetos) uždeda gyvsidabrio nitrato - $HgNO_3$ tirpalo lašą, laiko tai keletą minučių, o paskui pasidariusią amalgamos dėmę trina filtruojamuoju popierėliu.

***) Staniolis turi būti suvyniotas taip, kad turėtų vamzdelio ar lazdelės formą.

§ 113. *Natrio tiosulfato*-$Na_2S_2O_3$ *veikimas.* — Virimo temperatūroj išskiria ryškiai raudonas nuosėdas:

$$3Na_2S_2O_3 + SbCl_3 = Na_3Sb(S_2O_3)_3 + 3NaCl,$$

ir toliau: $2Na_3Sb(S_2O_3)_3 = Sb_2S_3 \downarrow + 3Na_2S_2O_3 + 4SO_2 \uparrow$.

Reakcijos atlikimas. — Stibio tirpalą neutralizuoja sodos-Na_2CO_3 tirpalu, iki pasidarant baltų drumzlių (SbOCl), kurias tirpina mažiausiame prask. druskos rūgšties kieky. Taip paruoštąjį silpnai rūgštų tirpalą suleidžia su nedideliu natrio tiosulfato-$Na_2S_2O_3$ tirpalo kiekiu (5—10 lašų) ir visa virina. Netrukus atsiranda raudonų nuosėdų (Sb_2S_3).

Pastaba. — As ir Sn neužstoja čia stibio reakcijos, nors reakcijos sąlygomis jie gali išsiskirti sulfidų pavidalu; o Hg, Ag, Pb, Cu, Bi duoda čia juodos spalvos sulfidus ir daro visą reakciją visai neryškią, kitaip sakant, stibis jau nebegali būti čia pažintas.

Antroji analitinė grupė.

§ 114. Antrąją analitinę grupę sudaro: 2-valentis gyvsidabris ($\overset{++}{Hg}$), švinas ($\overset{++}{Pb}$), varis ($\overset{++}{Cu}$), bismutas ($\overset{+++}{Bi}$), arsenikas 3-valentis ($\overset{+++}{As}$) ir 5-valentis ($\overset{---}{AsO_4}$), alavas 2-valentis ($\overset{++}{Sn}$) ir 4-valentis ($\overset{++++}{Sn}$ bei $SnO_2.aq$), stibis 3-valentis ($\overset{+++}{Sb}$) ir 5-valentis ($\overset{---}{SbO_4}$).

Antrosios grupės reagentas — sulfidinė rūgštis-H_2S rūgščiame tarpe, nes tik antrosios grupės metalai išskiria sulfidų nuosėdas, kai jų parūgštintieji tirpalai bus veikiami sulfidine rūgštimi.*)

Antrosios grupės atskyrimas.

§ 115. Antrosios grupės analizis galima atlikti ir neatskyrus jos nuo trečiosios, ketvirtosios ir penktosios. Tačiau analizuojant šias tris grupes, antroji grupė gali sudaryti tam tikrų nepatogumų kitoms grupėms, todėl kartais (ypač kai aliuminio ir cinko kiekiai

*) Darydami tokį apibūdinimą antrajai analitinei grupei, turime galvoj, kad pirmoji analitinė grupė jau atskirta chloridų pavidalu.

yra labai maži) tenka antroji grupė visai išskirti. Operaciją atlieka šiuo būdu.

Atpalaiduotas nuo pirmosios analitinės grupės tiriamasis skystimas (§ 71-jo filtratas) sukoncentruojamas iki mažo tūrio (2—4 ccm) ir suleidžiamas su lygiais konc. druskos rūgšties kiekiais. Gautąjį tirpalą paskui suleidžia su šalto H_2S-vandens 3—4 ccm, visa stropiai suplaka (pirštu ar kamščiu užkemšę mėgintuvėlį) ir, pagaliau, gerokai šildo. Keletui minučių praslinkus, dirbamąjį mišinį aušina ir vėl suleidžia su H_2S-vandeniu, o paskui šaltą suplaka ir vėl šildo. Mišinį ataušinę, vėl suleidžia jį su H_2S-vandeniu. Visą šią operaciją kartoja tiek sykių, kol naujai pridėtoji H_2S-vandens porcija jau nebepadaro daugiau drumzlių.

Jei tirpale galėtų būti arseniko rūgšties (H_3AsO_4), reikia, prieš pradedant sulfidų nusodinimo operaciją, pridėti amonio jodido-NH_4J (žiūr. § 95).

Kai nusodinimo reakcija baigta, mėgintuvėlį su dirbamuoju mišiniu užkemša kamščiu ir laiko 20—40 minučių.

Mišinį, pagaliau, filtruoja, o nuosėdas perplauna ant filtro H_2S-vandeniu.

Nuosėdos. — Cu_2S (CuS), Bi_2S_3, PbS, HgS, As_2S_3, SnS, Sb_2S_3.

Filtratas. — Trečiosios, ketvirtosios, penktosios grupių metalai, daugiausiai chloridų pavidalu.

Antrosios grupės tyrimas, neatskyrus jos nuo trečiosios, ketvirtosios ir penktosios grupių.

§ 116. *2-valenčio gyvsidabrio* $\left(\overset{++}{Hg}\right)$ *identifikavimas.* — Tiriamasis tirpalas (sakysime, § 71-jo filtratas) suleidžiamas su prask. alavo 2-chlorido tirpalu ir mišinys truputį šildomas. *Gyvsidabrio esant, atsiranda baltų, paskui pilkų nuosėdų* (žiūr. § 69).

Pastaba. — Jei tiriamame tirpale būtų daug azoto rūgšties ar kitų oksidatorių, tai reikėtų pašalinti šiuo būdu: tiriamojo tirpalo 1 ccm išgarina beveik iki sauso, liekanas tirpina prask. druskos rūgšty, visa filtruoja; gautame filtrate jau galima ieškoti gyvsidabrio.

§ 117. *Arseniko* $\left(\overset{+++}{As}, \overset{---}{AsO_4}\right)$ *identifikavimas.* — Jei, atliekant § 116-jo operaciją, būtų aptiktas gyvsidabris, tai dabar rei-

kia jis pašalinti. Šiam reikalui suleidžia tiriamąjį tirpalą su prask. alavo 2-chlorido tirpalo pertekliumi, visa virina, filtruoja. Filtratas, suleistas su nauja alavo 2-chlorido tirpalo porcija, neturi jau daryti nuosėdų. Pažymėtina tik, kad tiriamojo tirpalo reikia imti nedaug: jei būtų paimta tirpalo 0,5—1 ccm, tai išskyrus iš jo gyvsidabrį, susidarytų pakankamai skystimo, kad būtų galima aptikti arsenikas ir paskui bismutas.

Arsenikui identifikuoti suleidžia keletą lašų tiriamojo tirpalo, atpalaiduoto nuo gyvsidabrio, su Bettendorfo reagento 2—4 ccm ir visa laiko 5—10 minučių. *Arseniko esant, atsiranda rusvos spalvos drumzlių* (žiūr. § 91).

§ 118. *Bismuto* $\left(\overset{+++}{\mathrm{Bi}}\right)$ *identifikavimas.* — Iš pradžių paruošia § 117-jo operacijos pagalba atpalaiduotą nuo sidabro ir gyvsidabrio tiriamąjį tirpalą (užtenka tirpalo keleto lašų). Dabar atskirame mėgintuvėly pagamina skaidraus natrio stanito-Na_2SnO_2 tirpalo 5—10 ccm ir į tokį stanito tirpalą pila paruoštojo tiriamojo tirpalo keletą lašų. *Bismuto esant, tuojau atsiranda juodų nuosėdų* (žiūr. § 87).

Pastaba. — Norint padaryti reakciją dar jautresnę, patartina prie tiriamojo tirpalo pridėti truputis prisotinto švino chlorido-$PbCl_2$ tirpalo.

§ 119. *Alavo* $\left(\overset{++}{\mathrm{Sn}}, \overset{++++}{\mathrm{Sn}}\right)$ *identifikavimas.* — Alavui aptikti vartoja § 100-jo reakciją, t .y. suleidžia tiriamąjį tirpalą su gyvsidabrio 2-chloridu — *baltos, pilkos nuosėdos rodys esant čia alavą.* Tačiau nuosėdų pasidaro čia tik tąsyk, jei alavas būtų 2-valentis. Taigi 4-valentis alavas tenka iš pradžių redukuoti iki 2-valenčio ir tik paskui daryti alavo identifikuojamoji reakcija. 4-valenčiam alavui redukuoti tinka § 107-jo reakcijos; taip, antai, pavirinus tiriamąjį tirpalą, gerai parūgštintą druskos rūgštimi, drauge su geležinėmis piūvenomis ir mišinį nufiltravus, skystime (filtrate) tikrai nebebus 4-valenčio alavo.

§ 120. *Švino* $\left(\overset{++}{\mathrm{Pb}}\right)$ *identifikavimas.* — Jei tiriamame tirpale buvo didesnių švino kiekių, tai švinas galima aptikti pagal § 73-jo nurodymus. Tačiau, mažesnių švino kiekių esant, tenka atlikti dar tokia operacija.

Parūgštintas tirpalas (sakysime, § 71-jo filtratas) suleidžiamas su amonio sulfato-$(NH_4)_2SO_4$ tirpalo 1—3 ccm. *Baltos*

drumzlės — gali būti $BaSO_4$, $PbSO_4$, $CaSO_4$. Drumzlių atsiradus, mišinys filtruojamas, o liekanos (drumzlės, arba nuosėdos) perplaunamos ant filtro labai praskiesta sieros rūgštimi ir paskui keletą sykių veikiamos (taip pat ant filtro) konc. amonio acetato-$(NH_4)CH_3CO_2$ tirpalo vienu ir tuo pačiu kiekiu. Tuo būdu gautas skaidrus ekstraktas (švino acetato tirpalas) suleidžiamas su kalio chromatu-K_2CrO_4. *Švino esant, atsiranda geltonų drumzlių* ($PbCrO_4$).

§ 121. *Vario* $\left(\overset{++}{Cu}\right)$ *identifikavimas.* — Tiriamąjį tirpalą suleidžia su amoniako pertekliumi (patartina vartoti čia koncentruotas amoniakas). *Mėlyna spalva rodys čia varį esant,* jei tik tirpale nėra nikelio, kuris reakcijos sąlygomis gali taip pat duoti mėlyną (tikriau pasakius melsvą) nudažymą. Bet nikelis pigu čia atskirti, paveikus tiriamąjį tirpalą amonio perchlorato-NH_4ClO_4 ir konc. amoniako-NH_3 mišiniu; nikelis eina į nuosėdas junginio $[Ni(NH_3)_4](ClO_4)_2$ pavidalu, o varis lieka tirpale mėlynos spalvos junginio $[Cu(NH_3)_4](ClO_4)_2$ pavidalu. Melsvos nikelio nuosėdos reikia nufiltruoti.

Be to, varis $\left(\overset{++}{Cu}\right)$ patogu yra identifikuoti § 82-jo reakcijos pagalba; reakcija ši yra jautresnė, negu anksčiau sakytoji, o nikelis negali jai kliudyti.

§ 122. *Stibio identifikavimas.* — Parūgštinto druskos rūgštimi tiriamojo tirpalo (sakysime, § 71-jo filtrato) lašą uždeda ant amalgamuoto vario ar ant platinos, aukso paviršiaus (žiūr. § 112) ir atlieka, prispausdami prie sakyto paviršiaus suvynioto staniolio gabalėlį, dėmės rekaciją. Jei čia tikrai pasidaro *juoda dėmė, kuri nebepranyksta* nei konc. druskos rūgšties, nei natrio peroksido-Na_2O_2 poveikiu, *tai rodo stibį esant* (jei tik čia nebuvo bismuto).

Pastaba. — Tiriamame tirpale esant ir bismuto bei vario, stibiui identifikuoti operacija darosi gana komplikuota. Ji galima atlikti šiuo būdu.

Tiriamasis tirpalas suleidžiamas su natrio karbonatu-Na_2CO_3, iki pasidarys netirpių nuosėdų, o paskui su natrio sulfido-Na_2S tirpalu. Gautasis mišinys šildomas, o paskui filtruojamas*). Skaidrus filtratas suleidžiamas dabar su

*) Į filtratą patenka: arsenikas, stibis, nedideli alavo bei gyvsidabrio kiekiai, iš dalies nikelis bei aliuminis, pagaliau, kalis, natris, amonis.

prask. druskos rūgštimi iki rūgščios reakcijos (ištirti lakmaus popierėliu!), atsiradusios čia nuosėdos*) nufiltruojamos ir perplaunamos ant filtro vandeniu, o paskui perkeliamos į mėgintuvėlį (ar į porceleninę lėkštelę) ir veikiamos šilta konc. druskos rūgštimi**). Jei tik tiriamojoj substancijoj buvo stibio, jis dabar patenka į tirpalą; tirpalą šį atskyrus nuo neištirpusių liekanų (gali būti As_2S_3, S), gaunama skaidraus skystimo, su kuriuo ir galima atlikti stibiui identifikuoti reakcijos pagal § 113-jo ar § 112-jo nurodymus.

§ 123. **Antrosios grupės schema.**

Hg (2-valentis). —

Atpalaiduotas nuo sidabro tirpalas (§ 71-jo filtratas) + $SnCl_2$.

↓

Hg esant... Baltos (HgCl), pilkos (Hg) nuosėdos

As. —

Atpalaiduotas nuo sidabro bei gyvsidabrio tirpalas + Bettendorfo reagento perteklius.

↓

As esant... Rusvos drumzlės (As)

Bi. —

Atpalaiduotas nuo sidabro bei gyvsidabrio tirpalas + natrio stanito perteklius.

↓

Bi esant.... Juodos nuosėdos (Bi)

Sn. —

4-valenčio alavo tirpalas + konc. HCl + Fe piūvenos. Virina. Filtruoja. Filtratas (arba iš viso 2-valenčio alavo tirpalas) + $HgCl_2$.

↓

Sn esant.... Baltos nuosėdos (HgCl)

---

*) Į nuosėdas patenka: arsenikas, stibis, alavas, gyvsidabris, iš dalies nikelis.

**) Ištirpsta stibis ir alavas (nedideli kiekiai), o arsenikas ir gyvsidabris lieka neištirpę.

Pb. —

Neutralus tirpalas + prask. H_2SO_4.

↓

Baltos drumzlės ($BaSO_4$, $PbSO_4$, $CaSO_4$). Filtruoja.

Baltos liekanos + konc. $NH_4CH_3CO_2$. Filtruoja.

Filtratas + prask. K_2CrO_4.

↓

Pb esant.... Geltonos drumzlės ($PbCrO_4$)

Cu. —

Tirpalas + konc. NH_3 (o nikelio esant, deda ir konc. NH_4ClO_4). Filtruoja.

↓

Cu esant... Mėlyna filtrato spalva ($[Cu(NH_3)_4]Cl_2$)

Sb. —

a) Vario, bismuto, sidabro, gyvsidabrio nesant:
labai silpnai parūgštintas tirpalas + $Na_2S_2O_3$ keletas lašų; virina.

↓

Sb esant... Oranžiniai raudonos nuosėdos (Sb_2OS_2).

b) Bismuto, arseniko, sidabro nesant:
stipriai parūgštinto konc. HCl tirpalo lašas ant vario amalgamos + Sn (staniolio vamzdelis).

↓

Sb esant.... Juoda dėmė, netirpstanti konc. HCl, netirpstanti Na_2O_2 tirpale (Sb)

Pastaba. — Jei tirpale būtų bismuto, stibiui identifikuoti reakcijos yra neaiškios, todėl bismutas reikia iš pat pradžių pašalinti, sakysime, pagal § 122-jo nurodymus.

Antrosios grupės tyrimas, atskyrus ją nuo visų kitų grupių.

§ 124. *Antrosios grupės suskirstymas.* — Naujai pagamintas § 115-jo sulfidų nuosėdas tuojau apipila mėgintuvėly ar lėkštelėje nedideliais kiekiais šilto amonio polisulfido – $(NH_4)_2S_x$ tirpalo, maišo, truputį šildo ir, 5—10 minučių praslinkus, filtruoja. Ant filtro lieka antrosios grupės *pirmoji dalis,* būtent: HgS, PbS, Bi_2S_3, Cu_2S, (CuS), o į filtratą patenka antrosios grupės *antroji dalis,* būtent: $(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_3SbS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$.

§ 125. *Pirmosios dalies tyrimas.* — Naujai gautas nuosėdas (HgS, PbS, Bi_2S_3, Cu_2S) plauna ant filtro karštu vandeniu, o paskui perkelia į mėgintuvėlį ar lėkštelę, apipila prask. azoto rūgštimi ir virina gana ilgai,

pagaliau filtruoja. Į filtratą patenka $Cu(NO_3)_2$, $Pb(NO_3)_2$, $Bi(NO_3)_3$, o nuosėdose lieka HgS, S. Filtratą tiria pagal §§ 118, 120, 121 nurodymus, turėdami galvoj, kad čia jau nėra kenksmingų priemaišų, t. y. nikelio bei gyvsidabrio; nuosėdas veikia karališku vandeniu, mišinį garina iki nedidelio tūrio, praskiedžia vandeniu, filtruoja, o gautąjį filtratą tiria pagal § 116-jo nurodymus.

§ 126. *Antrosios dalies tyrimas.* — § 124-jo filtratą, t. y. antrosios grupės antrąją dalį ($(NH_4)_3AsS_4$, $(NH_4)_2SbS_4$, $(NH_4)_2SnS_3$) parūgština prask. druskos rūgštimi iki ryškiai rūgščios reakcijos, pasidariusias nuosėdas (As_2S_3, Sb_2S_3, SnS_2 ir S) filtruoja ir veikia konc. druskos rūgštimi, $SnCl_4$, o ant filtro lieka As_2S_3 ir dar S. Filtratą tiria pagal § 119-jo ir § 122-jo nurodymus, turėdami galvoje, kad čia jau nėra kenksmingų truputį šildydami; pagaliau visa filtruoja. Į filtratą patenka $SbCl_5$, priemaišų, t. y. sidabro, gyvsidabrio, bismuto, vario ir kad alavas yra alavo 4-chlorido ($SnCl_4$) pavidalu. Liekanas veikia karališku vandeniu, vengdami smarkaus garinimo, ir gautojo tirpalo keletą lašų suvartoja Bettendorfo reakcijai.

Aliuminis - Al.

§ 127. Metalinis aliuminis tirpsta druskos rūgšty, pasidarant aliuminio chloridui-$AlCl_3$; antra vertus, jis tirpsta ir šarmuose, pasidarant aliuminatams-$NaAlO_2$, $KAlO_2$.

§ 128. *Šarmų ir amoniako veikimas.* — Išskiria iš rūgščių ar neutralių aliuminio tirpalų baltas gleivėtas aliuminio hidroksido nuosėdas; taip, antai:

$$AlCl_3 + 3\,NaOH = Al(OH)_3\downarrow + 3\,NaCl,$$

$$Al_2(SO_4)_3 + 6\,NH_4OH = 2\,Al(OH)_3\downarrow + 3\,(NH_4)_2SO_4;$$

arba iš viso: $Al^{+++} + 3\,OH^{-} = Al(OH)_3\downarrow$.

Aliuminio hidroksido-$Al(OH)_3$ nuosėdos ištirpsta:

(i) šarmuose (bet ne amoniake!), pasidarant aliuminatams*):

$$Al(OH)_3 + NaOH = NaAlO_2 + 2\,H_2O,$$

arba: $Al(OH)_3 + OH^{-} = AlO_2^{-} + 2\,H_2O$.

(ii) rūgštyse: $Al(OH)_3 + HCl = AlCl_3 + 3\,H_2O$,

arba: $Al(OH)_3 + 3\,H^{+} = Al^{+++} + 3\,H_2O$.

Taigi aliuminio hidroksidas yra *amfoterinis* junginys (žiūr. §§ 51, 99).

*) Ištirpimas įvyksta čia iš dalies ir todėl, kad gleivėtos, koloidalios aliuminio hidroksido nuosėdos pigiau duodasi paverčiamos koloidaliu tirpalu (pseudo-tirpalu); tokiome koloidaliame tirpale aliuminis gali likti aliuminio hidroksido, arba, geriau pasakius, aliuminio oksido hidratų pavidalu.

§ 129. *Amonio chlorido veikimas.* — Išskiria iš šarmingųjų aliuminio tirpalų baltas gleivėtas aliuminio hidroksido nuosėdas; taip, antai:

$$NaAlO_2 + NH_4Cl + 2H_2O = Al(OH)_3\downarrow + NaCl + NH_4OH.$$

Reakcijos mechanizmas. — Iš pradžių vyksta mainų reakcija:

$$NaAlO_2 + NH_4Cl = NH_4AlO_2 + NaCl;$$

o toliau pasireiškia: (i) jog $HAlO_2$ yra labai silpna rūgštis, kitaip sakant, jog jonų $\overset{+}{H}$ ir $\overset{-}{AlO_2}$ asociacija vyksta griežtai; (ii) jog NH_4OH yra silpni šarmai, kitaip sakant, jog jonų $\overset{-}{OH}$ ir $\overset{+}{NH_4}$ asociacija vyksta gana gerai:

$$\begin{aligned} NH_4AlO_2 &= \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{AlO_2} \\ H_2O &= \overset{-}{OH} + \overset{+}{H} \\ & \quad \downarrow \qquad \downarrow \\ & \quad NH_4OH \quad HAlO_2 \end{aligned}$$

Asociacijos produktas-$HAlO_2$ gali dar prijungti vandens — pasidaro H_3AlO_3*).

Pastaba. — Rūgštys taip pat gali išskirti iš šarmingųjų aliuminio tirpalų aliuminio hidroksido nuosėdas, tačiau tokios nuosėdos sklandžiai ištirpsta rūgščių net ir nedideliame pertekliuje; amonio chloridas gi netirpdo sakytų nuosėdų.

§ 130. *Aliuminio hidroksido nusodinimas iš šarmingųjų tirpalų kaipo identifikuojamoji reakcija.* — Šarmingas tiriamosios substancijos tirpalas suleidžiamas su gana dideliu amonio chlorido-NH_4Cl kiekiu, mišinys virinamas ir paskui laikomas keletą minučių. *Aliuminio esant, atsiranda baltų amorfių aliuminio hidroksido-*$Al(OH)_3$ *nuosėdų.*

Pastaba. — Kadangi silicio rūgštys bei silikatai duodasi amonio chlorido nusodinami iš šarmingųjų tirpalų, jie reikia pašalinti dar prieš atliekant aliuminiui identifikuoti reakciją; šiam reikalui tiriamas tirpalas parūgštinamas konc. druskos rūgštimi ir išgarinamas iki sauso, o liekanos pakartotinai apipilamos konc. druskos rūgštimi ir garinamos iki sauso; pa-

*) Nusodinimas įvyksta čia iš dalies todėl, kad koloidalaus tirpalo pavidalu esąs čia (t. y. šarmingame tarpe) aliuminio hidroksidas amonio chlorido duodasi koaguliuojamas (analogija tarp silicio rūgšties ir aliuminio hidroksido).

galiau jos kaitinamos labai švelniai (ne daugiau kaip iki 150° C); silicio rūgštis tokios sąlygomis duodasi paverčiama netirpia substancija. Jei dabar sakytos sausos liekanos bus paveiktos prask. druskos rūgštimi ir visas mišinys nufiltruotas, aliuminis pereina į filtratą, o silicio rūgštis lieka ant filtro.

§ 131. *Sulfidų, karbonatų veikimas.* — Išskiria iš rūgščių ar neutralių aliuminio tirpalų aliuminio hidroksido nuosėdas. Tai pareina: (i) nuo to, jog $Al(HO)_3$ yra labai silpna bazė, kitaip sakant, jog jonų $\overset{+++}{Al}$ ir $\overset{-}{OH}$ asociacija vyksta griežtai; (ii) nuo to, jog H_2S, H_2CO_3 yra labai silpnos rūgštys, kitaip sakant, jonų $\overset{+}{H}$ ir $\overset{--}{S}$, $\overset{+}{H}$ ir $\overset{--}{CO_3}$ asociacija vyksta visai gerai; tos priežasties dėliai reakcijose:

$$Al_2(SO_4)_3 + 3(NH_4)_2S = Al_2S_3 + 3(NH_4)_2SO_4$$
$$\text{ir } Al_2(SO_4)_3 + 3Na_2CO_3 = Al_2(CO_3)_3 + 3Na_2SO_4,$$

pasidarę aliuminio sulfidas, aliuminio karbonatas tuojau susiskaido vandens poveikiu:

$$Al_2S_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2S$$
$$\text{ir } Al_2(CO_3)_3 + 6H_2O = 2Al(OH)_3\downarrow + 3H_2CO_3.$$

Vadinasi, *hidrolizis įvyksta čia iki galo.*

Pastaba. — Suprantamas dalykas, kad sulfidinė rūgštis-H_2S ir anglies rūgštis nebepadaro nuosėdų neutraliuose ar rūgščiuose aliuminio tirpaluose.

Chromas - Cr.

3-valenčio chromo reakcijos.

§ 132. *Šarmų veikimas.* — Išskiria iš neutralių ar rūgščių chromo tirpalų pilkai žalias amorfes nuosėdas:

$$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4,$$

arba iš viso: $\overset{+++}{Cr} + 3\overset{-}{OH} = Cr(OH)_3\downarrow$.

Chromo hidroksido-$Cr(OH)_3$ (panašiai kaip ir aliuminio hidroksido) nuosėdos ištirpsta:

(i) šarmuose: $Cr(OH)_3 + NaOH = NaCrO_2 + 2H_2O$,

arba: $Cr(OH)_3 + \overset{-}{OH} = \overset{-}{CrO_2} + 2H_2O$;

(ii) rūgštyse: $Cr(OH)_3 + 3HCl = CrCl_3 + 3H_2O$,

arba: $Cr(OH)_3 + 3\overset{+}{H} = \overset{+++}{Cr} + 3H_2O$.

Būdamas labai panašus aliuminio hidroksidui, chromo hidroksidas rodo ir skirtingas savybes; taip, antai, jis gana greitai „sensta“, t. y., virsta kitu ir būtent netirpiu pavidalu; ypač ryškiai tai vyksta virimo temperatūroj; ryšiumi su šiuo turime: šarmingas 3-valenčio chromo tirpalas, virinamas trumpą laiką, išskiria pilkai žalias chromo hidroksido nuosėdas.

§ 133. *Amoniako veikimas.* — Išskiria, ypač virimo temperatūroj, pilkai žalias chromo hidroksido nuosėdas:

$$CrCl_3 + 3NH_4OH = Cr(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl,$$

arba: $Cr^{+++} + 3\,OH^{-} = Cr(OH)_3\downarrow$.

§ 134. *Sulfidų, karbonatų veikimas.* — Išskiria chromo hidroksido nuosėdas (analogija tarp chromo ir aliuminio), taip, antai:

iš pradžių: $2CrCl_3 + 3(NH_4)_2S = Cr_2S_3 + 6NH_4Cl$

ir $2CrCl_3 + 3Na_2CO_3 = Cr_2(CO_3)_3 + 6NaCl$,

o paskui: $Cr_2S_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3H_2S$

ir $Cr_2(CO_3)_3 + 6H_2O = 2Cr(OH)_3 + 3H_2CO_3$.

Vadinasi, *hidrolizis eina* čia labai ryškiai ir *iki galo.*

Pastaba. — Sulfidinė rūgštis-H_2S, anglies rūgštis, savaime suprantama, nepadaro čia nuosėdų.

§ 135. Na_2O_2, H_2O_2, Cl_2 Br_2 *veikimas.* — Šarmingame tarpe ir virimo temperatūroj sklandžiai oksiduoja 3-valentį chromą iki 6-valenčio:

(i) $2Na_2O_2 + 2H_2O = 4NaOH + O_2$,

$Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,

ir pagaliau: $2Cr(OH)_3 + 3Na_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 2NaOH + 2H_2O$;

(ii) $Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,

$2Cr(OH)_3 + 4NaOH + 3H_2O_2 = 2Na_2CrO_4 + 8H_2O$;

(iii) $Cr_2(SO_4)_3 + 6NaOH = 2\,Cr(OH)_3\downarrow + 3Na_2SO_4$,

$2Cr(OH)_3 + 3Br_2 + 10NaOH = 2Na_2CrO_4 + 6NaBr + 8H_2O$.

Reakcijai įvykus, dirbamasis mišinys įgauna geltonos spalvos. Kad reakcija būtų užbaigta ir kad nesunaudoto reagento (Na_2O_2, H_2O_2, Br_2) perteklius būtų suardytas, dirbamasis mišinys reikalinga virinti labai ilgą laiką.

§ 136. Kad sutvarkytumėm lygtys tokiose *reakcijose, kur dalyvauja oksidatoriai* Na_2O_2 ir H_2O_2, galima laikyti, kad *oksidacijos reakcijose* H_2O_2 *veikia lyg ir* H_2O+O, o Na_2O_2 *veikia lyg ir* Na_2O+O, ir kad atsipalaiduojąs čia oksigenas tuojau reaguoja ir duodasi redukuojamas, pamesdamas 2 oksidacijos vienetus; šiuos oksidacijos vienetus suima kiti reakcijos dalyviai (mūsų atveju 3-valentis chromas).

Paimsime, pavyzdžiui, reakciją tarp $Cr(OH)_3$ ir H_2O_2 šarmingame tarpe. Čia oksidacijos produktas yra Na_2CrO_4, o redukcijos produktas — surištas su kitais elementais oksigenas (jo oksidacijos skaičius darosi — 2); taigi chromas įgija čia 3 oksidacijos skaičiaus vienetus, o oksigenas iš H_2O+O (t. y. iš H_2O_2) pameta 2 oksidacijos skaičiaus vienetus. Balansui sudaryti tenka paimti reduktoriaus (chromo hidroksido) 2 molekulos, o oksidatoriaus (oksigeno) 3 atomai, tuomet iš viso chromas (iš $Cr(OH)_3$) suims 6 oksidacijos vienetus, o oksigenas (iš H_2O+O, t. y. H_2O_2) pames irgi 6 oksidacijos vienetus; šiuomi pasiremiant galima užrašyti visas procesas šitokiu provizoriniu pavidalu: $2\ Cr(OH)_3 + 3\ (H_2O + O) \rightarrow 2\ Na_2CrO_4 + 6\ H_2O$. Savaime aišku, kad į kairiąją lygties pusę teks prirašyti 4 natrio atomai, nes dešiniojoj pusėj tokių atomų užtinkame 4, tai bus atlikta paėmus 4 natrio šarmų molekulas. Tąsyk visas procesas bus užrašytas papildytu, bet vis dar provizoriniu būdu: $2Cr(OH)_3+3(H_2O+O)+4\ NaOH \rightarrow 2\ Na_2CrO_4 + 6\ H_2O$. Pagaliau, galutinai sutvarkome vandens molekulų skaičių: kairiojoje pusėj užtinkame 16 hidrogeno atomų, taigi dešiniojoj pusėje tenka gauti 8 vandens molekulas, o ne 6. Visa lygtis atrodo dabar šitaip:

$$2\ Cr(OH_3) + 3\ H_2O_2 + 4\ NaOH = 2\ Na_2CrO_4 + 8\ H_2O.$$

6-valenčio chromo reakcijos.

§ 137. 6-valentis chromas pasitaiko chromo 3-oksido-CrO_3 ir chromatų (K_2CrO_4, Na_2CrO_4, $BaCrO_4$ ir t. t.) bei dichromatų ($K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$ ir t. t.) ir bendrai polichromatų pavidalu. Normalūs chromatai (K_2CrO_4, Na_2CrO_4, $CaCrO_4$ ir t. t.), ištirpę vandeny, turi geltoną spalvą, o kondensuotieji chromatai ($Na_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_3O_{10}$ ir t. t.) — oranžiniai raudoną. *Parūgštinant normalių chromatų tirpalus, geltona spalva pereina į oranžiniai randoną:*

$$2\overline{CrO_4} + 2\overset{+}{H} \rightleftarrows 2H\overline{CrO_4} \rightleftarrows \overline{Cr_2O_7} + H_2O.$$

Pašarminant kondensuotų chromatų tirpalus, atsiranda geltona spalva:

$$\overline{Cr_2O_7} + 2\overline{OH} \rightleftarrows 2\overline{CrO_4} + H_2O.$$

Jei chromatai būtų suleisti su konc. sieros rūgšties pertekliumi, atsiranda raudonų chromo 3-oksido nuosėdų:

$$K_2Cr_2O_7 + H_2SO_4 = 2CrO_3\downarrow + H_2O + K_2SO_4.$$

§ 138. Tik šarmingųjų metalų ir amonio, magnio bei kalcio chromatai tetirpsta vandeny.

§ 139. Chromatai rūgščiame tarpe yra smarkūs oksidatoriai: (i) oksiduoja konc. druskos rūgštį virimo temperatūroj:

$$K_2Cr_2O_7 + 14HCl = 2CrCl_3 + 3Cl_2\uparrow + 2KCl + 7H_2O;$$

(ii) oksiduoja konc. druskos rūgšties ir alkoholio mišinį:

$$K_2Cr_2O_7 + 8HCl + 3C_2H_5OH = 3CH_3CHO^*) + 2CrCl_3 + 2KCl + 7H_2O;$$

(iii) oksiduoja sulfidus:

$$K_2Cr_2O_7 + 3(NH_4)_2S + 14HCl = 2CrCl_3 + 3S\downarrow + 2KCl + 6NH_4Cl + 7H_2O.$$

Kai sakytose reakcijose chromatų nebepalieka, geltona ar oranžiniai raudona spalva pranyksta, o jos vietoj atsiranda žalia ar melsvai žalia 3-valenčio chromo druskos spalva.

§ 140. *Reakcija su* H_2O_2. — Hidroperoksidas-H_2O_2 oksiduoja rūgščiame tarpe chromatus iki perchromo rūgšties-$HCrO_5$, H_3CrO_8. Reakcijos produktas turi ryškiai mėlyną spalvą ir yra labai nepastovus vandeniniame tirpale, atpalaiduodamas oksigeną ir 3-valentį chromą:

$$2H_3CrO_8 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 6H_2O + 5O_2;$$
$$2HCrO_5 + 3H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O_2.$$

Reakcijos atlikimas. — Atskirame mėgintuvėly paruošia tokį mišinį: 2-4 ccm. prask. sieros rūgšties + 1-2 ccm. etero + 5-10 lašų hidroperoksido. Dabar kitame mėgintuvėly tiriamąjį (chromato) skystimą parūgština sieros rūgštimi iki labai silpnos rūgščios reakcijos lakmaus popierėlio atžvilgiu. Sakytojo skystimo keletą lašų pila pagaliau į anksčiau paruoštą mišinį (H_2SO_4 + + eteras + H_2O_2) ir visa truputį (tik labai trumpai!) suplaka. *Chromato esant, etero sluoksnis nusidažo mėlyna spalva.*

Pastaba. — Reakciją šią vartoja labai dažnai, kai yra reikalo aptikti chromas. Savaime suprantama, kad čia dedasi į reakciją tik 6-valentis, bet jokiu būdu ne 3-valentis chromas. Taigi 3-valentis chromas reikia iš pradžių oksiduoti iki 6-valenčio, pasinaudojant natrio peroksidu-Na_2O_2 pagal § 135 nurodymus**) ir tik po to mėginti atlikti reakcija su H_2O_2.

---

*) Acetaldehidas - CH_3CHO yra gana lakus junginys ir turi charakteringą kvapą.

**) Labai svarbu, kad mišinys: 3-valentis chromas + Na_2O_2 + NaOH būtų čia virimas labai ilgą laiką.

Geležis - Fe.

§ 141. Metalinė geležis pigiai ištirpsta praskiestose mineralinėse rūgštyse: $Fe + 2HCl = FeCl_2 + H_2\uparrow$; arba iš viso: $Fe + \overset{+}{2}H = \overset{++}{Fe} + H_2\uparrow$.

2-valentės geležies reakcijos.

§ 142. *Šarmų veikimas.* — Išskiria baltai žalsvas nuosėdas:

$$FeSO_4 + 2NaOH = Fe(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$

arba iš viso: $\overset{++}{Fe} + 2\overline{O}H = Fe(OH)_2\downarrow$.

Pastaba. — $Fe(OH)_2$ nuosėdos atvirame ore (oksigeno poveikiu) greitai keičia savo spalvą: atsiranda nešvariai žalia, tamsi ir pagaliau rusva spalva:

$$3Fe(OH)_2 + O + H_2O = Fe(OH)_2.2Fe(OH)_3$$

ir toliau: $2Fe(OH)_2 + O + H_2O = 2Fe(OH)_3$.

§ 143. *Amoniako veikimas.* — Iš dalies išskiria nuosėdas:

$$FeCl_2 + 2NH_4OH \rightleftarrows Fe(OH)_2\downarrow + (NH_4)_2SO_4;$$

2-valentės geležies dalis tebelieka tirpale, tačiau oro oksigeno poveikiu 2-valentė geležis pavirsta čia 3-valente, kuri hidroksido-$Fe(OH)_3$ pavidalu visa patenka į nuosėdas.

§ 144. *Amonio sulfido, natrio sulfido veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas:

$FeCl_2 + (NH_4)_2S = FeS\downarrow + 2NH_4Cl$, arba iš viso: $\overset{++}{Fe} + \overline{\overline{S}} = FeS\downarrow$.

§ 145. *Sulfidinės rūgšties-*H_2S *veikimas.* — Iš dalies išskiria juodas nuosėdas:

$$FeCl_2 + H_2S \rightleftarrows FeS\downarrow + 2HCl;$$

rūgštys nukreipia reakciją apatinio iešmėlio linkme, o šarmai, amoniakas, natrio acetatas-$NaCH_3CO_2$ verčia reakciją eiti viršutinio iešmėlio linkme.

§ 146. *Turnbullio mėlio reakcija.* — Suleidžiant 2-valentės geležies druskos tirpalą su kalio 3-valentės geležies heksacianidu- $K_3[Fe(CN)_6]$, tuojau atsiranda mėlynų nuosėdų:*)

$$3FeSO_4 + 2K_3[Fe(CN)_6] = Fe_3[Fe(CN)_6]_2\downarrow + 3K_2SO_4.$$

Nuosėdos nebetirpsta rūgštyse.

§ 147. *Oksidatorių veikimas.* — H_2O_2, Cl_2, Br_2, HNO_3 oksiduoja iki 3-valentės geležies (žalia spalva patampa geltona ar net oranžine):

$$3FeSO_4 + 4HNO_3 = Fe_2(SO_4)_3 + Fe(NO_3)_3 + NO + 2H_2O;$$
$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + H_2O_2 = Fe_2(SO_4)_3 + 2H_2O.$$

Oksidacija vyksta iš lėto jau vien tik oro oksigeno poveikiu:

$$2FeCl_2 + 2HCl + O = 2FeCl_3 + H_2O,$$
$$2FeSO_4 + H_2SO_4 + O = Fe_2(SO_4)_3 + H_2O.$$

3-valentės geležies reakcijos.

§ 148. *Šarmų ir amoniako veikimas.* — Išskiria rusvas nuosėdas:

$$FeCl_3 + 3NH_4OH = Fe(OH)_3\downarrow + 3NH_4Cl,$$
$$FeCl_3 + 3KOH = Fe(OH)_3\downarrow + KCl.$$

§ 149. *Karbonatų veikimas.* — Išskiria geležies hidroksido nuosėdas (analogija tarp 3-valentės geležies ir aliuminio bei chromo):

$$2FeCl_3 + 3Na_2CO_3 = Fe_2(CO_3)_3 + 6NaCl$$

ir tučtuojau: $Fe_2(CO_3)_3 + 6H_2O = Fe(OH)_3\downarrow + 3H_2CO_3$.

Vadinasi, $Fe(OH)_3$ yra labai silpna bazė, todėl *hidrolizis vyksta iki galo.*

§ 150. *Natrio acetato-*$NaCH_3CO_2$ *veikimas.* — Daro paprastoje temperatūroje tirpią, tamsiai raudoną kompleksinę druską:

$$3FeCl_3 + 9NaCH_3CO_2 + 2H_2O = [Fe_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]\,CH_3CO_2 + 9NaCl + 2CH_3CO_2H.$$

---

*) Labai mažiems 2-valentis geležies kiekiams esant, mišinys įgauna tik mėlyną spalvą.

Virimo temperatūroj pasidaro rusvų nuosėdų:

$$[Fe_3(CH_3CO_2)_6(OH)_2]CH_3CO_2 + 3H_2O =$$
$$= [Fe_3(CH_3CO_2)(OH)_2O_3] \downarrow + 6CH_3CO_2H.$$

Mišinį ataušinus, nuosėdos vėl ištirpsta.

§ 151. *Amonio sulfido, natrio sulfido veikimas.* — Išskiria juodas nuosėdas — Fe_2S_3, FeS, S mišinį.

§ 152. *Sulfidinės rūgšties veikimas.* — Iš pradžių išskiria baltas palaidos sieros nuosėdas: $H_2S + 2FeCl_3 = 2FeCl_2 + 2HCl + S\downarrow$; o toliau: pasidariusi 2-valentė geležis veikia pagal § 145-jį.

§153. *Tiocianatų veikimas.* — Padaro labai ryškų kraujo spalvos nudažymą:

$$FeCl_3 + 3KCNS = Fe(CNS)_3 + 3KCl,$$
$$FeCl_3 + 3NH_4CNS = Fe(CNS)_3 + 3NH_4Cl.$$

Pastaba. — (i) Vartojamieji reakcijai tirpalai turi būti šalti ir kiek galima daugiau koncentruoti.

(ii) Arsenatai, fosfatai, acetatai ir iš viso visi tokie junginiai, kurie įtraukia geležį į kompleksus, gaišina visą reakciją.

§ 154. *Berlyno mėlio reakcija.* — Suleidžiant 3-valentės geležies druskos tirpalą su kalio 2-valentės geležies heksacianidu- $K_4[Fe(CN)_6]$, tuojau atsiranda mėlynų nuosėdų:*)

$$4FeCl_3 + 3K_4[Fe(CN)_6] = 12KCl + Fe_4[Fe(CN)_6]_3\downarrow.$$

Pastaba. — (i) Reagento, t. y. kalio 2-valentės geležies heksacianido tirpalo reikia imti mažai.

(ii) Reakcijos produktas visai menkai tetirpsta rūgštyse, tačiau labai dideli kiekiai druskos rūgšties, amonio chlorido gaišina visą reakciją.

Manganas - Mn.

§ 155. Metalinis manganas ištirpsta prask. mineralinėse rūgštyse: $Mn + 2HCl = MnCl_2 + H_2\uparrow$; arba iš viso: $Mn + \overset{+}{2}H = \overset{++}{Mn} + H_2\uparrow$.

*) Labai mažiems 3-valentės geležies kiekiams esant, mišinys įgauna tik mėlyną spalvą.

2-valenčio mangano reakcijos.

§ 156. *Šarmų veikimas.* — Išskiria baltas nuosėdas:

$$MnSO_4 + 2NaOH = Mn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4,$$

arba iš viso: $\overset{++}{Mn} + 2\overset{-}{OH} = Mn(OH)_2\downarrow$.

Pastaba. — $Mn(OH)_2$ nuosėdos atvirame ore (oksigeno poveikiu) greitai keičia savo spalvą į rudą:

$$Mn(OH)_2 + O = MnO_2.H_2O\downarrow.$$

§ 157. *Amoniako veikimas.* — Išskiria dalį mangano į nuosėdas:

$$MnSO_4 + 2NH_4OH \rightleftarrows Mn(OH)_2 + (NH_4)_2SO_4,$$

o dalis mangano lieka tirpale; esant daugiau amonio druskų, reakcija grįžta, t. y. nukrypsta čia apatinio iešmėlio linkme; vadinasi, amonio druskų poveikiu nuosėdos ($Mn(OH)_2$) visai ištirpsta. Tačiau toksai tirpalas, ore pabuvęs, vėl išskiria nuosėdas:

$$Mn(OH)_2 + O = MnO_2.H_2O\downarrow.$$

§ 158. *Amonio sulfido, natrio sulfido veikimas.* — Išskiria geltonai rausvas nuosėdas:

$$MnSO_4 + (NH_4)_2S = MnS\downarrow + (NH_4)_2SO_4,$$
$$MnSO_4 + Na_2S = MnS\downarrow + Na_2SO_4.$$

Nuosėdos ištirpsta net tokioje silpnoje rūgšty, kaip, antai, CH_3CO_2H.

§ 159. *Sulfidinės rūgšties-*H_2S *veikimas.* — Nebeišskiria nuosėdų nei neutraliame, nei rūgščiame tarpe.

§ 160. *Švino 2-oksido-*PbO_2 *veikimas.* — Oksiduoja 2-valentį manganą iki 7-valenčio ($HMnO_4$):

$$5PbO_2 + 2Mn(NO_3)_2 + 6HNO_3 = 5Pb(NO_3)_2 + 2HMnO_4 + 2H_2O.$$

Reakcijos atlikimas. — Mažą trupinėlį sausos tiriamosios substancijos arba 1—2 lašus tiriamojo tirpalo suleidžia su 0,5 ccm PbO_2 miltelių ir su 3 ccm konc. HNO_3 bei 1—3 ccm H_2O. Visą mišinį virina gana ilgą laiką (iki 5 minučių), o paskui laiko keletą minučių, kad nusistotų, *Mangano esant, atsiranda raudonai fioletinis tirpalo nudažymas* ($HMnO_4$).

7-valenčio mangano reakcijos.

§ 161. *Šarmų veikimas.* — Šarmai, ypač koncentruotieji, paverčia fioletinį permanganatą ($KMnO_4$) žaliu manganantu:

$$4KMnO_4 + 4KOH = 4K_2MnO_4 + 2H_2O + O_2\uparrow.$$

§ 162. *Reduktorių veikimas.* — Redukuoja neutraliame ar šarningame tarpe iki MnO_2, o rūgščiame iki 2-valenčio mangano:

$$7HCl^*) + HMnO_4 = MnCl_2 + 4H_2O + 5Cl;$$
$$10FeSO_4 + 2HMnO_4 + 7H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5Fe_2(SO_4)_3 + 8H_2O;$$
$$5H_2S + 2HMnO_4 + 2H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 5S\downarrow + 8H_2O.$$

Cinkas - Zn.

§ 163. Metalinis cinkas pigiai ištirpsta ir rūgštyse ir šarmuose:

$$Zn + 2HCl = ZnCl_2 + H_2\uparrow;\ Zn + NaOH + H_2O =$$
$$= NaHZnO_2 + H_2\uparrow.$$

§ 164. *Šarmų veikimas.* — Iš pradžių išskiria baltas amorfes nuosėdas:

$ZnSO_4 + 2NaOH = Zn(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4$, arba iš viso:

$\overset{++}{Zn} + 2\overset{-}{O}H = Zn(OH)_2\downarrow$. $Zn(OH)_2$ nuosėdos ištirpsta amoniake, šarmuose, rūgštyse, amonio chloride.

Pastaba. — $Zn(OH)_2$ yra *amfoterinis* hidroksidas — jis disociuojasi tai kaipo rūgštis (labai silpna)**), tai kaipo bazė (labai silpna):

$$\overset{+}{H} + HZnO_2^- \rightleftarrows Zn(OH)_2 \rightleftarrows \overset{++}{Zn} + 2\overset{-}{O}H.$$

Į kurią pusę nukryps disociacijos reakcija, pareina nuo to, ką pridėsime: jei šarmų — apatinio iešmėlio linkme (pasidaro cinkato jonų), o jei rūgšties — viršutinio iešmėlio linkme (pasidaro cinko jonų).

---

*) Druskos rūgštis turi būti koncentruota.

**) Cinko hidroksidas - $Zn(OH)_2$, rodydamas rūgšties savybės, ištirpsta šarmuose galal schemą:

$$Zn(OH)_2 + NaOH = NaHZnO_2 + H_2O.$$

§ 165. *Amoniako veikimas.* — Iš pradžių išskiria baltas amorfes nuosėdas: $ZnCl_2 + 2NH_4OH = Zn(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl$.

Amoniako perteklius tuojau tirpdo šias nuosėdas — pasidaro tirpi kompleksinė druska:

$$Zn(OH)_2 + 2NH_4Cl + 2NH_3 = [Zn(NH_3)_4]Cl_2 + 2H_2O.$$

§ 166. *Amonio sulfido, natrio sulfido veikimas.* — Išskiria baltas ZnS nuosėdas: $ZnSO_4 + Na_2S = ZnS + Na_2SO_4$.

Nuosėdos tirpsta nelabai praskiestoj (1-N) mineralinėje rūgšty (HCl, H_2SO_4, HNO_3), bet netirpsta acto rūgšty-CH_3CO_2H.

§ 167. *Sulfidinės rūgšties-*H_2S *veikimas.* — Išskiria baltas ZnS nuosėdas, jei tik tirpale nebūtų didelių kiekių mineralinės rūgšties: $ZnSO_4 + H_2S = ZnS\downarrow + H_2SO_4$.

Pastaba. — (i) H_2S-reakcija dažnai vartojama yra cinkui aptikti, jei tik tiriamame tirpale nėra pirmosios bei antrosios analitinių grupių narių; reakcijai kliudo dar 3-valentė geležis-Fe^{+++}, chromatai, permanganatai, nes jie oksiduoja sulfidinę rūgštį iki palaidos sieros, kuri ir išsiskiria tąja proga baltų ar gelsvų drumzlių pavidalu.

(ii) Tiriamame tirpale esant 2-valenčiai geležiai, 2-valenčiam manganui bei nikeliui, H_2S-reakciją atlieka šiuo būdu: iš pradžių tiriamąjį tirpalą gerai parūgština konc. acto rūgštimi, jei tik jis yra neutralus ar šarmingas, o jei tiriamasis tirpalas yra rūgštus, tai suleidžia jį su lygiais kiekiais natrio acetato-$NaCH_3CO_2$ bei acto rūgšties; taip paruoštąjį mišinį suleidžia dabar su *skaidriu* H_2S-vandeniu. *Cinko esant, netrukus ar keletui minučių praslinkus, atsiranda baltų drumzlių* (ZnS). Drumzlės šios turi tirpti mineralinėje rūgšty (o palaida siera nebetirpsta).

§ 168. *Kalio 2-valentės geležies heksacianido-*$K_4[Fe(CN)_6]$ *veikimas.* — Parūgštintame acto rūgštimi tirpale padaro baltų nuosėdų:

$$2ZnSO_4 + K_4[Fe(CN)_6] = Zn_2[Fe(CN)_6]\downarrow + 2K_2SO_4.$$

Reakcijos atlikimas. — Tiriamąjį tirpalą parūgština acto rūgštimi, jei būtų šarmingas, ar suleidžia su natrio acetatu, jei būtų rūgštus. Tuo būdu paruoštąjį skystimą (5 ccm) suleidžia su $K_4[Fe(CN)_6]$ 1-N tirpalu (2 ccm). Cinko esant, atsiranda, keletui minučių praslinkus, baltų drumzlių.

Reakcijai kliudo manganas, nikelis, geležis, 3-valentis chromas (bet chromatai nekliudo); be to, čia būtų kenksmingi ir visi pirmosios bei antrosios analitinių grupių metalai.

Nikelis - Ni.

§ 169. Metalinis nikelis sklandžiai ištirpsta azoto rūgšty:

$$3Ni + 8HNO_3 = 3Ni(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O.$$

§ 170. *Šarmų veikimas.* — Išskiria šviesiai žalias nikelio hidroksido nuosėdas:

$NiCl_2 + 2NaOH = Ni(OH)_2\downarrow + 2NaCl$; arba: $\overset{++}{Ni} + 2\overset{-}{OH} = Ni(OH)_2\downarrow$.
Nuosėdos ištirpsta rūgštyse: $Ni(OH)_2 + 2HCl = NiCl_2 + 2H_2O$; be to, jos ištirpsta ir amoniake:

$$Ni(OH)_2 + 4NH_3 = [Ni(NH_3)_4](OH)_2.$$

§ 171. *Amoniako veikimas.* — Išskiria nikelio hidroksido nuosėdas:

$$NiCl_2 + 2NH_4OH = Ni(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl;$$

amoniako pertekliui esant, nuosėdų nebelieka, nes čia susidaro tirpios kompleksinės druskos:

$$NiCl_2 + 4NH_3 = [Ni(NH_3)_4]Cl_2.$$

§ 172. *Amonio sulfido-*$(NH_4)_2S$, *natrio sulfido-*Na_2S *veikimas.* — Išskiria juodas nikelio sulfido nuosėdas:

$NiCl_2 + (NH_4)_2S = NiS\downarrow + 2NH_4Cl$; $NiCl_2 + Na_2S = NiS\downarrow + 2NaCl$.

Nikelio sulfido nuosėdos nebetirpsta druskos rūgšty, bet ištirpsta karštoje konc. azoto rūgšty, o dar geriau karališkame vandeny:

$$3NiS + 6HCl + 2HNO_3 = 3S\downarrow + 2NO\uparrow + 3NiCl_2 + 4H_2O.$$

§ 173. *Sulfidinės rūgšties-*H_2S *veikimas.* — Gerai išskiria nuosėdas tik tuomet, kai tirpalas yra amoniaku pašarmintas ar suleistas su natrio acetato didesniais kiekiais, o šiaip neutraliuose, o ypač parūgštintuose tirpaluose reakcija:

$NiCl_2 + H_2S = NiS\downarrow + 2HCl$, arba iš viso: $\overset{++}{Ni} + \overset{--}{S} = NiS\downarrow$
visai menkai tevyksta; mineralinių rūgščių esant, nuosėdų ir visai nebepasidaro.

§ 174. *Reakcija su dimetilglioksimu.* — Išskiria iš amoniaku pašarmintų tirpalų šviesiai raudonas nuosėdas:

$$NiCl_2 + 2(CH_3)_2C_2(NOH)_2 + 2NH_3 =$$
$$= [((CH_3)_2C_2N_2O_2H)_2Ni]\downarrow + 2NH_4Cl.$$

Reakcija vyksta ir neutraliame ar silpnai parūgštintame*) tirpale, bet mineralinės rūgštys (HCl, H_2SO_4, HNO_3) kalbamas nuosėdas tirpdo.

Reakcijos atlikimas. — Užvirina neutralų ar silpnai rūgštų nikelio druskos tirpalą, suleidžia jį su dideliu 1% dimetilglioksimo tirpalo kiekiu ir paskui su amoniaku iki silpnai šarmingos reakcijos ir visą mišinį laiko 5 minutes. *Nikelio esant, nors ir mažiausiems kiekiams, atsiranda šviesiai raudonų nuosėdų.*

Pastaba. — (i) Jei dirbamame tirpale būtų dar geležies ir kitų metalų, kurie duodasi amoniako nusodinami, dimetilglioksimo reakciją atlieka šiuo būdu: dirbamąjį tirpalą suleidžia su amoniaku ir paskui su hidroperoksidu-H_2O_2**) (1—2 ccm), mišinį gerokai pavirina, paskui dar suleidžia su amoniaku ir filtruoja; filtratą užvirina, suleidžia su lygiu 1% dimetilglioksimo tūriu ir visą mišinį laiko 5 min.

(ii) Norint pažinti nikelį, kai dirbamame tirpale yra vario bei geležies, reakciją atlieka ant filtruojamojo popierėlio: ant impregnuoto amonio fosfatu-$(NH_4)_2HPO_4$ popierėlio uždeda lašą tiriamojo skystimo ir paskui lašą dimetilglioksimo tirpalo***); dabar visa tai laiko amoniako garuose. *Nikelio esant, ant popierėlio atsiranda rožės spalvos* dėmė; kiti metalai mažai tekliudo čia, nes jie sudaro su amonio fosfatu kompleksines druskas, kurių spalva jau nebeužstoja nikelio ir dimetilglioksimo junginio spalvos.

§ 175. *Reakcija su amonio perchloratu*-NH_4ClO_4. — Ištirpęs konc. amoniake amonio perchloratas išskiria melsvas nikelio tetramoniako perchlorato-$[Ni(NH_3)_4](ClO_4)_2$ nuosėdas.

Varis tokių nuosėdų nebepadaro.

---

*) Palaida mineralinė rūgštis turi būti sušvelninta, pridedant natrio acetato.

**) Hidroperoksidas oksiduoja kenksmingus čia 2-valenčio mangano ir ypač 2-valentės geležies jonus.

***) Dimetilglioksimo patartina dėti keletą sykių, tik vis po vieną lašą.

Trečioji analitinė grupė.

§ 176. Trečiąją analitinę grupę sudaro: aliuminis (^{+++}Al), chromas (^{+++}Cr), geležis 2-valentė (^{++}Fe) ir 3-valentė (^{+++}Fe), manganas (^{++}Mn), cinkas (^{++}Zn), nikelis (^{++}Ni).

Trečioji grupė pasižymi tuomi, kad nei sulfidinė rūgštis-H_2S, nei natrio tiosulfatas-$Na_2S_2O_3$ nepadaro čia rūgščiame (esant mineralinių rūgščių) tarpe nuosėdų, o natrio sulfidas-Na_2S, amonio sulfidas-$(NH_4)_2S$ padaro čia iš dalies sulfidų (FeS, MnS, ZnS, NiS), o iš dalies hidroksidų ($Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$) nuosėdas.

Trečiosios grupės atskyrimas.

§ 177. Trečiosios grupės analizis galima atlikti ir neatskyrus jos sistemingai nuo kitų grupių. Tačiau dažnai naudinga toksai atskyrimas padaryti. Kaip atskirti jį nuo pirmosios ir antrosios grupių, jau pasakyta §§ 71 ir 115*), o nuo ketvirtosios ir penktosios grupių atskiria ją šiuo būdu.

Filtratą nuo sulfidų antrosios grupės (Cu_2S, Bi_2S_3, PbS, HgS, As_2S_3 SnS, Sb_2S_3) gerokai pavirina ir suleidžia su amoniaku, pridėdami reagento nedideliais kiekiais, iki šarmingos reakcijos, o paskui su H_2S-vandeniu. Gautąsias nuosėdas nufiltruoja, perplauna vieną kartą amonio chlorido ir amonio sulfido silpnos koncentracijos mišiniu. Jei filtratas ar perplaunamasis vanduo būtų rusvos spalvos, tai reikštų esant čia koloidalų nikelį; šiam nikeliui surinkti skystimas suleidžiamas su amonio acetato praskiestu tirpalu ir mišinys virinamas, pasidariusios čia nuosėdos (NiS) prijungiamos prie bendrų nuosėdų, o skystimas (filtratas) rezervuojamas ketvirtosios ir penktosios grupių analiziui.

Nuosėdos. — FeS, MnS, ZnS, NiS, $Al(OH)_3$, $Cr(OH)_3$.

Filtratas. — Ketvirtosios ir penktosios grupės metalai.

Trečiosios grupės tyrimas, neatskyrus jos nuo antrosios, ketvirtosios ir penktosios grupių.

§ 178. *Mangano* (^{++}Mn) *identifikavimas.* — Tiriamojo skystimo (patogiausia čia būtų pavartoti originalus tiriamasis tirpalas) keletą lašų suleidžia su švino 2-oksidu-PbO_2, koncentruota azoto rūgštimi ir visą mišinį virina ilgą laiką (žiūr. § 160). *Mangano esant, atsiranda fioletinis tirpalo nudažymas* ($HMnO_4$).

§ 179. *Nikelio identifikavimas.* — Nesant vario, reakciją su dimetilglioksimu atlieka mėgintuvėly (žiūr. § 174); *šviesiai raudonos nuosėdos rodys čia nikelio esant.* Vario esant, reakciją su

*) Be to, čia galima pasinaudoti ir lengvesniu, būtent natrio tiosulfato metodu (žiūr. § 183).

dimetilglioksimu atlieka ant impregnuoto amonio fosfatu popierėlio (žiūr. § 174-jo pastabą (ii)); *rožės spalvos dėmė rodys čia nikelio esant.*

Pastaba. — Kenksmingas čia varis gali būti pašalintas, pavartojus konc. NH_4ClO_4 + konc. NH_3 mišinį; varis lieka tuomet tirpale, o nikelis drauge su kai kuriais kitais metalais pereina į nuosėdas. Nuosėdas nufiltravę ir perplovę konc. NH_4ClO_4 + konc. NH_3 mišiniu, tirpina jas prask. rūgšty, o gautąjį tirpalą pavartoja reakcijai su dimetilglioksimu mėgintuvėly.

§ 180. *Chromo* $\left(\overset{+++}{Cr}\right)$ *identifikavimas.* — Identifikuojamai reakcijai tinka originalus tiriamasis tirpalas. Reakcijai atlikti suleidžia 0,5 ccm tiriamojo tirpalo su tokiu pat kiekiu šarmų ir paskui su geru žiupsneliu sauso natrio peroksido-Na_2O_2; dabar visa virina 5 — 10 minučių, paskui aušina ir filtruoja; gautąjį filtratą parūgština prask. sieros rūgštimi. Be to, atskirame mėgintuvėly paruošia prask. sieros rūgšties, etero ir hidroperoksido-H_2O_2 mišinį; mišinį šį suleidžia su anksčiau sakytu šaltu ir parūgštintu (sieros rūgštimi) filtratu ir truputį suplaka. *Chromo esant, pasidaro mėlynas žiedas* (žiūr. § 140).

§ 181. *2-valentės geležies* $\left(\overset{++}{Fe}\right)$ *identifikavimas.* — Originalaus tiriamojo tirpalo 0,5 ccm silpnai parūgština prask. druskos rūgštimi ir paskui suleidžia su kalio 3-valentės geležies heksacianido tirpalo keletu lašų. *2-valentės geležies* $\left(\overset{++}{Fe}\right)$ *esant, atsiranda mėlyna skystimo spalva ar net ir mėlynos nuosėdos.*

§ 182. *3-valentės geležies* $\left(\overset{+++}{Fe}\right)$ *identifikavimas.* — Čia tinka ir tiocianato (žiūr. § 153) ir Berlyno mėlio (žiūr. § 154) reakcijos; kalbamoms reakcijoms reikia pavartoti šaltas originalus tiriamasis tirpalas.

Tiocianato reakciją atliekant, reikia turėti galvoj, kad *tik ryškiai raudona (kraujo) spalva rodo geležies* $\left(\overset{+++}{Fe}\right)$ *esant;* arsenatų, fosfatų, acetatų ar, pagaliau, gyvsidabrio esant, reakcija gali visai nepasisekti.

Berlyno mėlio reakciją atliekant, reikia turėti galvoj, kad ir kiti metalai duoda čia spalvotų ar baltų nuosėdų*) ir kad, dide-

*) Ypač kenksmingi būtų čia kiek žymesnieji vario kiekiai, kadangi susidarytų raudonai rusvas produktas $Cu_2[Fe(CN)_6]$, kurio spalva galėtų užstoti Berlyno mėlio spalvą.

liams druskos rūgšties kiekiams esant (o ypač aukštesnėje temperatūroj), pats reagentas, t. y. $K_4[Fe(CN)_6]$ susiskaido ir nusidažo mėlynai.

§ 183. *Aliuminio* $\left(\overset{+++}{Al}\right)$ *ir cinko identifikavimas.*—Iš pat pradžių reikia pašalinti *silicio rūgštis* (žiūr. § 130) ir *metalai alavas, stibis bei švinas.*

Silicio rūgštis reikia pašalinti pagal § 130-jo pastabos nurodymus.

Metalai alavas, stibis bei švinas drauge su kitais pirmosios ir antrosios grupių metalais pašalinami šiuo būdu. Tiriamąjį tirpalą neutralizuoja sodos tirpalu*), pasidariusias čia drumzles ištirpina minimaliame prask. druskos rūgšties kieky, skystimą suleidžia su nedidele natrio tiosulfato-$Na_2S_2O_3$ tirpalo porcija, mišinį suplaka ir paskui virina 3 — 4 minutės; jei dabar mišinys rodytų neutralią ar šarmingą reakciją lakmaus popierėlio atžvilgiu, silpnai parūgština jį prask. druskos rūgštimi, paskui vėl suleidžia su nedidele natrio tiosulfato-$Na_2S_2O_3$ porcija, visa suplaka ir paskui virina 3 — 4 minutes; visą operaciją kartoja, kol, pagaliau, pridedant naują natrio tiosulfato tirpalo porciją, jau nebepasidaro daugiau (virinant!) nuosėdų**); tuo būdu gautąjį mišinį truputį parūgština prask. druskos rūgštimi ir filtruoja: nuosėdos — pirmosios bei antrosios grupės sulfidai ir oksisulfidai bei siera, filtratas — visos kitos grupės.

Atpalaiduoto nuo silicio rūgšties ir nuo alavo, stibio bei švino tiriamojo tirpalo 5 — 10 ccm gerai užvirina, suleidžia su dvigubu šarmų kiekiu ir paskui su natrio peroksido miltelių geru žiupsneliu, visa šildo 10 minučių mėgintuvėly (o dar geriau porcelenos lėkštelėj) ir, ataušinę, filtruoja: nuosėdos — mangano, geležies, nikelio ir kitų oksidai bei hidroksidai*); filtratas — aliuminatas-$NaAlO_2$, chromatas-Na_2CrO_4, cinkatas-$NaHZnO_2$.

---

*) Sodos deda tik tiek, kad pasirodytų drumzlės.

**) Natrio tiosulfato poveikiu iš pradžių pasidaro sunkiųjų metalų tiosulfatų, kurie ilgainiui virsta sulfidais bei oksisulfidais; tokios reakcijos pavyzdis išnagrinėtas yra § 113-me. Be to, čia pasidaro ir palaidos sieros pagal schemą:

$$Na_2S_2O_3 + HCl = 2\,NaCl + S\downarrow + SO_2\uparrow + H_2O.$$

×××) Suprantamas dalykas, šioj analizio vietoj galima atlikti dar tokios identifikuojamos reakcijos ir būtent: chromui pagal § 140-jo nurodymus (suvartojus filtrato mažą dalį); geležies pagal § 153-jo nurodymus (ištirpinus prask. druskos rūgšty nuosėdų mažą dalį); manganui pagal § 160-jo nurodymus (paėmus nuosėdų gabalėlį); nikelui pagal § 174-jo nurodymus (ištirpinus prask. druskos rūgšty nuosėdų dalį.

Aliuminis duodasi čia identifikuojamas šiuo būdu: filtrato dalis (½ — ⅓) suleidžiama su amonio chlorido tirpalu ir visas mišinys virinamas. *Baltas amorfės nuosėdos* ($Al(OH)_3$) *rodys aliuminio esant.*

Cinkas duodasi čia identifikuojamas šiuo būdu: filtrato dalis (½) parūgštinama acto rūgštimi ir suleidžiama su keletu ccm kalio 2-valentės geležies heksacianido-$K_4[Fe(CN)_6]$. *Baltos drumzlės* (kartais jų atsiranda, tik 5 minutėms praslinkus) *rodys cinko esant.*

Pastaba. — (i) Šildant, o ypač virinant pašarmintus dirbamuosius tirpalus stiklo induose, aliuminio bei silicio rūgšties nedideli kiekiai patenka iš stiklo į tirpalą; todėl reakcijas su šarmais bei natrio peroksidu patartina atlikti tik porcelenos lėkštelėj, o dar geriau nikelio tigly.

(ii) Cinkui identifikuoti reakcijai silicio rūgštis nekliudo, taigi, norint ištirti tirpalą tik cinko atžvilgiu, nėra reikalo pašalinti silicio rūgšties.

§ 184. Trečiosios grupės schema.

Mn. —

Originali tiriamoji substancija (tik truputis!) + PbO_2 + konc. HNO_3. Virina 5 min.

↓

Mn esant... Raudonai tioletinė spalva ($HMnO_4$)

Ni. —

Uždeda tiriamojo tirpalo lašą ant $(NH_4)_2HPO_4$ popierėlio, paskui dimetilglioksimo lašą ir laiko amoniako garuose. Paskui uždeda dar dimetilglioksimo lašą.

↓

Ni esant... Rožės spalvos dėmė (kompleksinė nikelio druska)

Cr.—

Tiriamoji substancija + NaOH + Na_2O_2. Virina 10 min. Filtruoja. Filtratą parūgština ir suleidžia su mišiniu: prask. H_2SO_4 + eteras + H_2O_2. Suplaka.

↓

Cr esant... Mėlynas žiedas ($HCrO_5$, H_3CrO_8)

2-valentė Fe.—

Parūgštinta druskos rūgštimi originali tiriamoji substancija + $K_3[Fe(CN)_6]$.

↓

2-val. Fe esant... Mėlynos nuosėdos ar tik spalva ($Fe_3[Fe(CN)_6]_2$)

3-valentė Fe.—

Parūgštinta druskos rūgštimi originali tiriamoji substancija + $K_4[Fe(CN)_6]$

↓

3-val. Fe esant... Mėlynos nuosėdos ar tik spalva $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$

Al bei Zn.—

Atpalaiduota nuo pirmosios ir antrosios grupių tiriamoji substancija (žiūr. § 183) + NaOH + Na_2O_2. Šildo, paskui filtruoja.

i) Filtrato dalis + acto rūgštis iki rūgščios reakcijos, paskui + $K_4[Fe(CN)_6]$.

↓

Zn esant... Baltos drumzlės ($Zn_2[Fe(CN)_6]$)

(ii) Filtrato dalis + NH_4Cl. Virina.

↓

Al esant... Amorfės nuosėdos ($Al(OH)_3$)

Pastaba. — Aliuminiui aptikti reakcija duoda tikrų nurodymų tik tąsyk, jei tiriamame tirpale jau nėra silicio rūgšties.

Trečiosios grupės tyrimas, atskyrus ją nuo visų kitų grupių.

§ 185. *Nikelio atskyrimas.* — § 177-jo nuosėdas tuojau perkelia į lėkštelę, apipila prask. HCl ir H_2S - vandens mišiniu, stropiai maišo stikline lazdele, paskui visa laiko 5 min. ir pagaliau filtruoja. *Į filtratą patenka* $MnCl_2$, $CrCl_3$, $FeCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, o *ant filtro lieka* NiS.

§ 186. *Trečiosios grupės elemetų indentifikavimas.* — (i) Likusias ant filtro § 185-jo nuosėdas tirpina karališkame vandeny, gautąjį skystimą garina iki sauso, paskui suleidžia su mažu vandens kiekiu; taip paruoštąjį tirpalą pavartoja § 174-jo reakcijai, turėdami galvoje, kad čia jau nėra kenksmingų priemaišų (gali būti tik nedideli geležies kiekiai).

(ii) Gautąjį § 185-jo filtratą pavartoja cinko bei aliuminio identifikuojamoms reakcijoms pagal § 183-jo nurodymus, apleisdami tačiau operacijas su $Na_2S_2O_3$; taip pat sakytas filtratas galima pavartoti chromo identifikuojamai reakcijai. Geležies bei mangano identifikuojamoms reakcijoms pagal §§ 178, 181, 182 nurodymus geriau tinka originalus tiriamasis tirpalas.

Baris - Ba.

§ 187. Bario sudarytoji bazė, t. y. bario hidroksidas-$Ba(OH)_2$ yra labai stipri — jos disociacija: $Ba(OH)_2 = \overset{++}{Ba} + 2\overset{-}{OH}$ vyksta labai gerai, tačiau bario hidroksidas tik pusėtinai tetirpsta vandeny (arti 40 gr. 1 litre). Ryšiumi su šiuomi:

(i) Natrio bei kalio šarmai išskiria baltas bario hidroksido-$Ba(OH)_2$ nuosėdas tik tąsyk, kai dirbamasis tirpalas nėra praskiestas.

(ii) Amoniakas visai nebepadaro čia nuosėdų.

Pastaba. — Jei šarmų ar amoniako tirpalai būtų karbonatų (Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$) užteršti (CO_2 iš oro), gali išskirti truputį bario karbonato-$BaCO_3$ nuosėdų.

§ 188. *Karbonatų* (Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$) *veikimas.*— Išskiria baltas nuosėdas:

$$BaCl_2 + Na_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NaCl,$$
$$BaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = BaCO_3\downarrow + 2NH_4Cl.$$

Bario karbonatas gerai ištirpsta mineralinėse (HCl, HNO_3) ir acto rūgštyse:

$$BaCO_3 + 2HCl = BaCl_2 + H_2CO_3,$$
$$BaCO_3 + 2CH_3CO_2H = Ba(CH_3CO_2)_2 + H_2CO_3.$$

Pastaba. — Pažymėtina, jog bario karbonatas-$BaCO_3$, kaitinamas, nesiduoda suskaidomas, kitaip sakant, čia nepasidaro bario oksido bei hidroksido.

§ 189. *Oksalatų* ($K_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$) *veikimas.*— Išskiria baltas nuosėdas, jeigu tirpale nebūtų palaidų mineralinių rūgščių (HCl, HNO_3):

$$Na_2C_2O_4 + BaCl_2 = 2NaCl + BaC_2O_4\downarrow,$$
$$(NH_4)_2C_2O_4 + BaCl_2 = 2NH_4Cl + BaC_2O_4\downarrow.$$

Palaida mineralinė rūgštis gali būti sušvelninta natrio acetatu, tąsyk ji negali tirpdyti bario oksalato nuosėdų.

§ 190. *Sulfatų bei sieros rūgšties veikimas.* — Išskiria baltas nuosėdas:

$$BaCl_2 + CaSO_4 = BaSO_4\downarrow + CaCl_2,$$
$$BaCl_2 + H_2SO_4 = BaSO_4\downarrow + 2HCl.$$

Bario sulfatas netirpsta nei amonio acetate, nei rūgštyse, nei vandeny (vandens 1 litre teištirpsta 2 mgr. $BaSO_4$).

Pastaba. — (i) Norėdami pavartoti sulfatų reakciją bariui pažinti, kai tiriamame tirpale gali būti švino bei kalcio, pila į mėgintuvėlį 5-10 ccm švino sulfato tirpalo*) amonio acetate ir paskui 1-2 lašu truputį parūgštinto tiriamojo tirpalo; *bario esant, atsiranda baltų drumzlių.*

(ii) Jei tiriamame tirpale nėra švino, bet gali būti kalcio, reakciją bariui pažinti atlieka visai paprastu būdu: tiriamąjį tirpalą suleidžia su gipso vandeniu (4 tūriais) ar su 0,25% amonio sulfatu (1 tūriu) ir virina; *bario esant, atsiranda baltų drumzlių.*

Kalcis - Ca.

§ 191. Kalcio sudarytoji bazė, tai yra kalcio hidroksidas-$Ca(OH)_2$, yra labai stipri — jos disociacija: $Ca(OH)_2 = \overset{++}{Ca} + 2\overline{OH}$ vyksta labai gerai, tačiau kalcio hidroksidas ne labai gerai tetirpsta vandeny (arti 1,6 gr. 1 litre). Ryšiumi su šiuomi:

(i) Natrio bei kalio šarmai išskiria baltas kalcio hidroksido nuosėdas-$Ca(OH)_2$, jei tik kalcio tirpalas nėra labai praskiestas.

(ii) Amoniakas visai nebepadaro nuosėdų.

Pastaba. — Jei šarmai ar amoniakas būtų karbonatų užteršti (CO_2 iš oro), gali išskirti truputį kalcio karbonato nuosėdų.

§ 192. *Karbonatų* (Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$) *veikimas.*— Išskiria baltas nuosėdas:

$$CaCl_2 + Na_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NaCl,$$

$$CaCl_2 + (NH_4)_2CO_3 = CaCO_3\downarrow + 2NH_2Cl.$$

---

*) Sakytas švino tirpalas paruošiamas šiuo būdu: 2 ccm 10% švino acetato tirpalo suleidžiami su 2 ccm 2-N sieros rūgšties ir paskui mišinys veikiamas kietu amonio acetatu, kol pasidaro skaidrus tirpalas. Šiame tirpale švinas yra blogai disociuoto švino acetato pavidalu, vadinasi, jame tėra minimali švino jonų - $\overset{++}{Pb}$ koncentracija, kurios jau neužtenka švino sulfato nuosėdoms susidaryti.

Kalcio karbonatas gerai ištirpsta mineralinėse (HCl, HNO_3) ir acto rūgštyse:

$$CaCO_3 + 2HCl = CaCl_2 + H_2CO_3;$$
$$CaCO_3 + 2CH_3CO_2H = Ca(CH_3CO_2)_2 + H_2CO_3.$$

Pastaba. — Pažymėtina, jog kalcio karbonatas-$CaCO_3$, kaitinamas, susiskaido: $CaCO_3 = CaO + CO_2$. Perplaudami vandeniu pakaitintą, o paskui ataušintą substanciją, gauna skystimą, kuris nudažo lakmų mėlynai (labai charakteringa kalcio reakcija!).

§ 193. *Oksalatų* ($K_2C_2O_4$, $Na_2C_2O_4$, $(NH_4)_2C_2O_4$) *veikimas.*— Išskiria baltas smulkiai kristalines nuosėdas, jeigu tik tirpale nebūtų palaidų mineralinių rūgščių (HCl, HNO_3):

$$Na_2C_2O_4 + CaCl_2 = 2NaCl + CaC_2O_4\downarrow,$$
$$(NH_4)_2C_2O_4 + CaCl_2 = CaC_2O_4\downarrow + 2NH_4Cl.$$

Jei palaida mineralinė rūgštis (HCl, HNO_3) būtų sušvelninta natrio acetatu, ji netirpina kalcio oksalato nuosėdų.

§ 194. *Sulfatų bei sieros rūgšties veikimas.* — Išskiria baltas nuosėdas iš nelabai praskiestų tirpalų:

$$CaCl_2 + H_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2HCl,$$
$$CaCl_2 + Na_2SO_4 = CaSO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Kalcio sulfatas truputį tirpsta rūgštyse bei vandeny (vandens 1 litre ištirpsta arti 2 gramų $CaSO_4$*)).

Magnis - Mg.

§ 195. Magnio sudarytoji bazė, t. y. magnio hidroksidas-$Mg(OH)_2$ yra ne labai stipri — jos disociacija: $Mg(OH)_2 = \overset{++}{Mg} + 2\overset{-}{OH}$ vyksta tik pusėtinai; be to, magnio hidroksidas menkai tetirpsta vandeny (arti 8 mgr. 1 litre). Ryšiumi su šiuomi:

(i) Natrio bei kalio šarmai, pagaliau ir bario bei kalcio hidroksidas išskiria baltas amorfes nuosėdas:

$$MgCl_2 + 2NaOH = Mg(OH)_2\downarrow + 2NaCl,$$

arba iš viso: $\overset{++}{Mg} + 2\overset{-}{OH} = Mg(OH)_2\downarrow$.

*) $CaSO_4$ firpalas vandeny žinomas yra „gipso vandens" pavadinimu. Toksai tirpalas gali būti pavartotas, kai reikia veikti labai praskiestu sulfato tirpalu ($\overset{--}{SO_4}$ iš $CaSO_4$).

(ii) Amonio hidroksidas*) veikia čia daug silpniau ir gali išskirti į nuosėdas tik dalį magnio:

$$MgCl_2 + 2NH_4OH = Mg(OH)_2\downarrow + 2NH_4Cl.$$

Magnio hidroksido nuosėdos ištirpsta rūgštyse ir amonio druskose (NH_4Cl, NH_4NO_3). Toksai amonio druskų veikimas magnio hidroksido atžvilgiu galima paaiškinti šitaip: kad išsilaikytų magnio hidroksido nuosėdos, reikalinga, kad prisotintame tirpale būtų tam tikra magnio jonų-$\overset{++}{Mg}$ ir hidroksilo jonų-$\overset{-}{OH}$ koncentracija**), o jei kalbamosios koncentracijos tam tikrų priežasčių dėliai sumažėtų, magnio hidroksido nuosėdos turi tirpti. Kadangi amonio druskos (NH_4Cl, NH_4NO_3) iš tikrųjų mažina hidroksilo jonų-$\overset{-}{OH}$ koncentraciją (žiūr. § 212), tai, pridėjus amonio chlorido, pranyksta žymi dalis hidroksilo jonų-$\overset{-}{OH}$; sakytų jonų gali jau nebeužtekti, kad išsilaikytų magnio hidroksido-$Mg(OH)_2$ nuosėdos***); taigi iš viso ir įvyksta nuosėdų tirpimas.

§ 196. *Karbonatų* (Na_2CO_3, K_2CO_3, $(NH_4)_2CO_3$) *veikimas.*— Natrio karbonatas-Na_2CO_3, kalio karbonatas-K_2CO_3 išskiria baltas magnio oksikarbonato-$xMgCO_3.yMg(OH)_2$ nuosėdas, o amonio karbonatas-$(NH_4)_2CO_3$ tokių nuosėdų visai menkai tepadaro.

Magnio oksikarbonato nuosėdos, lygiai kaip ir magnio hidroksido nuosėdos, puikiai ištirpsta rūgštyse bei amonio druskose (NH_4Cl, NH_4NO_3).

Pastaba. — Pažymėtina, jog magnio karbonatas, magnio oksikarbonatas, kaitinami, susiskaido: $MgCO_3 = MgO + CO_2\downarrow$. Veikdami paruoštąjį šiuo būdu magnio oksidą vandeniu (ant filtro) ir paskui stropiai filtruodami skystimą, kad atpalaiduotų nuo drumzlių, gauna tirpalą, kuris nebeveikia raudono lakmaus popierėlio (skirtumas tarp magnio ir kalcio).

---

*) Amonio hidroksidas, silpnai susiskaidymas į jonus: $NH_4 = \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH}$, patiekia tik visai mažą hidroksilo jonų koncentraciją, taigi sakytų jonų koncentracijos neužtenka visais tais atvejais, kai reikalingas yra tam tikras, nors ir nedidelis hidroksilo jonų perteklius.

**) $\overset{++}{Mg}$ ir $\overset{-}{OH}$ jonų turi būti prisotintame tirpale tiek, kad šių jonų koncentracijos atatiktų lygtį: $\left[\overset{++}{Mg}\right] \cdot \left[\overset{-}{OH}\right]^2 = 10^{-11}$.

***) Kad tirpalo 1 ccm liktų, sakysime, ne daugiau, kaip 0,24 mgr. magnio, reikia, kad amoniako koncentracija, skaitant grammolekulomis, būtų bent 6,7 sykius didesnė, negu amonio druskos koncentracija.

§ 197. *Reakcija su natrio fosfatu*-Na_2HPO_4 *ir amoniaku*-NH_3.— Esant amoniako, natrio fosfatas išskiria baltas kristalines nuosėdas:

$$MgCl_2 + NH_3 + Na_2HPO_4 = Mg(NH_4)PO_4\downarrow + 2NaCl.$$

Pastaba. — (i) Jei dirbamame mišiny nebūtų amonio druskų (NH_4Cl, NH_4NO_3), nuosėdos gali atrodyti amorfės.

(ii) Žiūrint nuosėdas per mikroskopą, galima pastebėti labai charakteringos kristalų formos: žirklės, žvaigždės.

§ 198. *Reakcija su difenilkarbazidu.* — Magnio fosfatas, oksidas, karbonatas, hidroksidas reaguoja šarmingame tarpe su difenilkarbazido 10—20% alkoholiniu tirpalu, sudarydami netirpias raudonai fioletines nuosėdas (laką), kurios, ir karšto vandens veikiamos, nesiduoda išplaunamos iš popierio.

Reakcijos atlikimas. — (i) Suleidžia tiriamąjį tirpalą su koncentruotais kalio šarmais ir, jei buvo amonio druskų, virina, kol pranyksta amoniakas (ištirti lakmaus popierėliu pagal § 215-jo nurodymus). Kitame mėgintuvėly paruošia 2—3 ccm difenilkarbazido ir koncentruotų (25%) kalio šarmų (2—3 ccm) mišinį, kurį paskui ir suleidžia su tiriamuoju tirpalu. Dabar visa virina keletą minučių ir paskui, ataušinę, filtruoja. Liekanas ant filtro perplauna 2—3 sykius verdančiu vandeniu. *Magnio esant, ant filtro lieka raudonai fioletinių dėmių.*

(ii) Kartais vartoja kitą reakcijos variantą: iš pradžių veikia tiriamąjį mišinį natrio fosfatu ir amoniaku, paskui gautąsias nuosėdas filtruoja, o liekanas ant filtro perplauna (2—3 sykius) šarmų ir difenilkarbazido karštu mišiniu; pagaliau plauna ant filtro liekanas karštu vandeniu (2—3 sykius); *magnio esant, ant filtro lieka raudonai fioletinių dėmių.*

Pastaba. — Kalcis, baris, aliuminis, cinkas beveik visai nekenkia čia; truputį daugiau gali pakenkti 3-valentis chromas, manganas, geležis ir dar daugiau — gyvsidabris, nikelis.

Ketvirtoji analitinė grupė.

§ 199. Ketvirtąją analitinę grupę sudaro: baris ($\overset{++}{Ba}$), kalcis ($\overset{++}{Ca}$), magnis ($\overset{++}{Mg}$).

Ketvirtoji grupė pasižymi tuomi, kad pirmųjų trijų grupių bendrieji reagentai — chloridai bei druskos rūgštis, sulfidai bei

sulfidinė rūgštis, amoniakas ir, pagaliau, natrio tiosulfatas nepadaro čia nuosėdų; taip pat nepadaro čia nuosėdų ir amonio perchloratas amoniako tirpale.

§ 200. *Ketvirtosios grupės atskyrimas.* — Ketvirtoji grupė (drauge su penktąja) galima atskirti pagal § 177-jo nurodymus, tačiau kalbamasis atskyrimas greičiau būtų atlikti šitaip.

Originali tiriamoji substancija (tirpalo 4—5 ccm) suleidžiama su šarmų dideliu pertekliumi (6—10 ccm), o paskui dar su natrio peroksido-Na_2O_2 geru žiupsneliu; gautasis mišinys atsargiai virinamas 5—10 m., paskui suleidžiamas su sodos tirpalo 1 ccm, suplakamas ir filtruojamas; likusios ant filtro nuosėdos perplaunamos labai praskiestu sodos tirpalu. Filtratas ir perplaunamasis skystimas atmetami. Surinktos ant filtro nuosėdos nuplaunamos smailia vandens srove į lėkštelę*), apipilamos 4—5 ccm natrio sulfido-Na_2S tirpalo ir visas mišinys virinamas 3—5 min., o paskui filtruojamas. Likusi ant filtro (nuosėdų pavidalu) substancija veikiama čia pat (t. y. tiesiog ant filtro) labai praskiesta druskos rūgštimi**), nuvarvėjęs skystimas vėl pilamas ant nuosėdų (ant filtro); operacija ši kartojama 4—5 sykius. Tuo būdu ištirpintoje tiriamosios substancijos dalyje gali būti: $FeCl_2$, $MnCl_2$, $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$. Kad, toliau, būtų atskirti manganas ir geležis, gautąjį čia tirpalą veikia amoniaku, pridėję dar hidroperoksido-H_2O_2, mišinį suplaka ir pagaliau filtruoja. *Į filtratą patenka tik* $BaCl_2$, $CaCl_2$, $MgCl_2$.

Pastaba. — (i) Patartina patikrinti, ar gautame čia filtrate iš tikrųjų nėra kenksmingų priemaišų: $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$. Patikrinimas atliekamas šitaip: filtrato keletą lašų suleidžia su konc. $NH_3 + NH_4ClO_4$ skaidraus mišinio 0,5—1 ccm; nesant $ZnCl_2$, $NiCl_2$, $MnCl_2$, jokių drumzlių čia nebepasidaro. Jei drumzlių vis dėlto atsirastų, visą gautąjį filtratą išgarina iki mažo tūrio (2 ccm), aušina, suleidžia su konc. $NH_3 + NH_4ClO_4$ skaidraus mišinio 3—4 ccm ir prideda dar hidroperoksido tirpalo (1 ccm); dabar visa gerai suplaka ir filtruoja. Taip išvalytas skystimas iš tikrųjų jau bus palaidas nuo anksčiau sakytų kenksmingų priemaišų.

---

*) Prieš tai reikia pradurti popierinio filtro galas.

**) 1 tūris paprastai praskiestos, t. y. 2-N druskos rūgšties + 4 tūriai vandens.

(ii) Tenka dar kartą pažymėti, jog baris gali būti aptiktas ir neatskyrus jo nuo trečiosios bei antrosios grupių (žiūr. § 190), tačiau tąsyk labai sunku būtų aptikti magnis ir kalcis.

§ 201. *Esant fosforo rūgšties, baris, kalcis, magnis nesiduoda atskiriami nuo pirmųjų trijų grupių.* Taigi, prieš atlikdami § 177-jo ar § 200-jo operacijas, pašalina fosforo rūgštį tokiu, antai, būdu.

Tiriamąjį tirpalą išgarina porceleno lėkštelėj iki sauso, liekanas apipila 2-N azoto rūgšties 5 ccm ir mišinį vėl išgarina iki sauso. Liekanas apipila prask. azoto rūgšties 5—10 ccm ir paskui prideda truputį reagento-„alavo rūgšties". Mišinį dabar virina 5—10 min., vis pridėdami naujas porcijas prask. azoto rūgšties, idant dirbamoji koselė neliktų tiršta. Nurodytam laikui praslinkus, sustoja virinę mišinį, paima keletą lašų skystimo ir suleidžia juos su amonio molibdatu (žiūr. § 30); atsiradus geltonų nuosėdų, į dirbamąjį mišinį (į porceleno lėkštelę) deda dar naują alavo rūgšties porciją, vėl virina ir paskui tiria, pavartodami amonio molibdatą. Pagaliau visa filtruoja. Fosforo rūgštis, alavo rūgšties adsorbuota, lieka ant filtro, o į filtratą patenka anksčiau buvę dirbamame tirpale metalai.

Pastaba. — Jei filtratas būtų drumzlėtas, į mėgintuvėlį įmeta keletą gabaliukų labi gryno filtruojamojo popierio, visa labi stropiai suplaka, kad popieris virstų košelė, ir vėl filtruoja.

Ketvirtosios grupės tyrimas.

§ 202. *Bario identifikavimas.* — (i) Jei tiriamame tirpale nėra švino, tai tirpalą suleidžia su prask. druskos rūgštimi, paskui su gipso vandeniu (4 tūriais) ar su 0,25% amonio sulfato tirpalu (1 tūriu) ir virina; *bario esant, atsiranda baltų drumzlių* ($BaSO_4$).

(ii) Jei tiriamame tirpale gali būti ir švino, tąsyk pila į mėgintuvėlį 5—10 ccm švino sulfato tirpalo amonio acetate (žiūr. § 190) ir paskui 1—2 lašu truputį parūgštinto tiriamojo tirpalo; *bario esant, atsiranda baltų drumzlių* ($BaSO_4$).

§ 203. *Kalcio identifikavimas.* — Jei tiriamame tirpale nėra pirmųjų trijų grupių, tai kalcis pažįstamas šiuo būdu: iš pradžių pašalina barį, suleisdami tiriamąjį tirpalą su 2-N amonio sulfato tirpalo*) pertekliumi ir nufiltruodami (keletui minučių praslinkus) nuosėdas; gautas šiuo būdu filtratas suleidžiamas su lygiu tūriu natrio acetato tirpalo ir paskui su amonio oksalatu-$(NH_4)_2C_2O_4$. *Kalcio esant, atsiranda, keletui minučių praslinkus, baltų smulkiai kristalinių drumzlių* (CaC_2O_4).

Pastaba. — Bario nesant, nėra čia reikalo vartoti amonio sulfato.

*) Maždaug tai yra 12,4% amonio sulfato koncentracijos tirpalas. Šiąja proga pažymėsime dar, kad bariui aptikti vartojamojo reagento, t. y. labai praskiesto amonio sulfato tirpalo koncentracija sudaro tik 0,25%.

§ 204. *Magnio identifikavimas.* — (i) Jei tiriamame tirpale nėra pirmųjų trijų grupių, iš pradžių pašalina barį bei kalcį. Šiam reikalui suleidžia tiriamąjį tirpalą su amoniaku, amonio chloridu (mažu kiekiu) ir paskui su amonio karbonatu; dabar visa truputį virina ir paskui filtruoja. Gautojo filtrato lašą deda ant stiklo plokštelės, prideda natrio fosfato lašą ir dar amoniako lašą ir žiūri, ar čia nepasidaro charakteringų magnio amonio fosfato-$MgNH_4PO_4.6H_2O$ kristalų (žirklių, žvaigždžių pavidalu). Jei negalima būtų pasinaudoti mikroskopu, tai gautojo filtrato didesnį kiekį (1—3 ccm) suleidžia su amoniaku*) ir natrio fosfatu; *baltos smulkiai kristalinės nuosėdos* ($MgNH_4PO_4 . 6H_2O$) *rodys esant čia magnio.*

(ii) Magnis galima aptikti ir neatskyrus anksčiau jo nuo bario bei kalcio ir, be to, nuo aliuminio, cinko ir, pagaliau, nuo nedidelių kiekių mangano bei geležies**). Tai atlieka pagal § 198-jo nurodymus. *Magnio esant, ant filtro gauna raudonai fioletinių* (magnio ir difenilkarbazido sudaryto lako) *dėmių.*

§ 205. **Ketvirtosios grupės schema.**

Ba.—

a) *Švinui ir bet kuriems kitiems metalams esant.*

Tiriamojo tirpalo 2 lašu + švino sulfato tirpalas amonio acetate.

↓

Ba esant... Baltos nuosėdos ($BaSO_4$)

b) *Švino nesant.*

Originalaus tiriamojo tirpalo 1 ccm + 0,25% amonio sulfato 1 ccm.

↓

Ba esant... Baltos drumzlės ($BaSO_4$)

---

*) Jei tiriamame tirpale nėra kalcio bei bario ir jei ryšiumi su šiuo anksčiau nebuvo įvesta amonio chlorido bei amonio karbonato, tai dabar pila į dirbamąjį mišinį amonio chlorido 1 ccm, nes be jo magnio nuosėdos gali atrodyti amorfės.

**) Manganas ir geležis pigu atskirti nuo magnio, paveikus dirbamąjį tirpalą amoniako, hidroperoksido ir dar amonio chlorido mišiniu ir paskui nufiltravus pasidariusias čia nuosėdas.

Ca. —

Atpalaiduotas nuo pirmųjų trijų grupių ir nuo bario tiriamasis tirpalas + + $NaCH_3CO_2 + (NH_4)_2C_2O_4$.

↓

Ca esant... Baltos kristal. nuosėdos (CaC_2O_4)

Mg. —

Atpalaiduotas nuo pirmųjų trijų grupių tiriamasis tirpalas + difenilkarbazidas + kalio šarmai. Virina. Filtruoja. Perplauna 2 sykiu karštu vandeniu.

↓

Mg esant... Raudonai fioletinės dėmės (Mg-lakas)

Natris - Na.

§ 206. Natrio sudarytoji bazė, t. y. natrio šarmai yra labai stipri — jos disociacija: $NaOH = \overset{+}{Na} + \overset{-}{OH}$ vyksta labai gerai. Ir natrio šarmai ir daugelis kitų natrio junginių puikiai tirpsta vandeny.

§ 207. *Sausos reakcijos.* — Natrio junginiai, įnešti ant platinos vielos į bespalvę liepsną, nudažo ją geltona spalva ketvirtį minutės ar dar ilgesnį laiką.

§ 208. *Reakcija su kalio stibiatu*-KH_2SbO_4. — Šarmingame ar neutraliame tarpe atsiranda, keletui minučių praslinkus ir stiklinę lazdele sieneles patrinus, baltų kristalinių nuosėdų:

$$NaCl + KH_2SbO_4 = NaH_2SbO_4 \downarrow + KCl.$$

Pastaba. — Kiti metalai, išskiriant kalį, taip pat padaro čia nuosėdų; nuosėdų (amorfio Sb_2O_5.aq.) pasidaro ir nuo rūgščių bei amonio druskų.

Kalis - K.

§ 209. Kalio sudarytoji bazė, t. y. kalio šarmai yra labai stipri — jos disociacija: $KOH = \overset{+}{K} + \overset{-}{OH}$ vyksta labai gerai. Ir kalio šarmai ir daugelis kitų kalio junginių puikiai tirpsta vandeny.

§ 210. *Sausos reakcijos.* — Kalio junginiai, įnešti ant platinos vielos į bespalvę liepsną, nudažo ją melsvai fioletine spalva. Esant drauge ir natriui, liepsnos spalva (geltona) reikia observuoti per storesnį indigo sluoksnį — kalio nudažytoji liepsna atrodo fioletinė ar raudonai fioletinė. Indigo sluoksnio vietoj galima pasinaudoti ir kobalto mėlynu stiklu.

§ 211. *Reakcija su natrio 3-valenčio kobalto heksanitritu-* $Na_3[Co(NO_2)_6]$. — Iš neutralių ar silpnai (acto rūgštimi) parūgštintų kalio tirpalų išskiria geltonas kristalines nuosėdas:

$$Na_3[Co(NO_2)_6] + 2KCl = K_2Na[Co(NO_2)_6]\downarrow + 2NaCl.$$

Pastaba. — Amonis padaro čia geltonų nuosėdų, bet natris, magnis, baris, kalcis, cinkas, aliuminis, geležis praskiestuose tirpaluose nebepadaro nuosėdų. Kalio atžvilgiu reakcija yra labai jautri, ji pavyksta net ir labai praskiestuose kalio tirpaluose.

Amonis - NH_4.

§ 212. Palaido amonio-NH_4 dar nepagaminta, žinomas yra tik amonio druskos ir amonio hidroksidas. Amonio hidroksidas-NH_4OH pasitaiko tik vandeniniuose tirpaluose ir tai nedidelėmis, sulyginant, koncentracijomis, pasireikšdamas kaipo silpni šarmai; vadinasi, amonio hidroksidas tik truputį disociuojasi į jonus: $NH_4OH = \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH}$, o pasitaikius kiek didesnėms jonų $\overset{+}{NH_4}$ ir $\overset{-}{OH}$ koncentracijoms, tučtuojau įvyksta asociacija: $\overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH} = NH_4OH$.

Amonio hidroksido disociacijos ($NH_4OH = \overset{+}{NH_4} + \overset{-}{OH}$) konstanta yra labai mažas dydis ir būtent:

$$\frac{[\overset{+}{NH_4}][\overset{-}{OH}]}{[NH_4OH]} = \text{const.} = 1{,}75.10^{-5};$$

vadinasi, amonio jonų-$\overset{+}{NH_4}$ drauge su hidroksilo jonais-$\overset{-}{OH}$ gali būti labai mažomis koncentracijomis. Hidroksilo jonų koncentracija gali būti dar daugiau sumažinta, jei į tirpalą, kuriame yra

amonio hidroksido, bus įdėta amonio druskų (NH_4Cl, NH_4NO_3); dalykas čia toksai: amonio druskos puikiai disociuojasi į jonus ir todėl patiekia labai daug amonio jonų-$\overset{+}{N}H_4$, o kilę iš amonio druskos amonio jonai-$\overset{+}{N}H_4$ tuojau ima veikti kilusius iš amonio hidroksido-NH_4OH hidroksilo jonus-$\overset{-}{O}H$ ir asociuotis su jais, ryšiumi su šiuomi žymi dalis palaidų hidroksilo jonų pranyksta ir tuomet bendras tirpalo šarmingumas puola.

Be to, vandeniniuose tirpaluose amonio hidroksidas yra pusiausviroje su palaidu amoniaku: $NH_4OH = NH_3 + H_2O$ ir čia žymi dalis azoto yra ne amonio hidroksido, bet kaip tik amoniako pavidalu.

§ 213. *Sausos reakcijos.* — Sausos amonio druskos, kaitinamos, lekia. Taigi, pakankamai ilgą laiką kaitinant substanciją, kurioj gali būti amonio druskų, jos bus visai pašalintos.

§ 214. *Šarmų veikimas.* — NaOH, KOH, o taip pat ir $Ca(OH)_2$ bei $Ba(OH)_2$ išskiria palaidą amoniaką iš amonio druskų:

$$NH_4Cl + NaOH = NH_4OH + NaCl,$$

ir toliau: $NH_4OH = NH_3 + H_2O$.

§ 215. *Amonio jono-*$\overset{+}{N}H_4$ *identifikavimas.* — Tiriamąją substanciją (ištirpdytą ar sausą) suleidžia mėgintuvėly su natrio šarmų tirpalu taip, kad šarmai nepaliestų mėgintuvėlio viršutinių sienelių. Dabar visą mišinį atsargiai šildo ant liepsnos, o paskui, liepsną pašalinę, tiria pasidarančius garus suvilgytu lakmaus popierėliu. Amonio druskų ar amonio hidroksido buvus, atsiranda amoniako garų, kuris ir nudažo raudoną lakmaus popierėlį mėlynai.

Pastaba. — Esant amonio druskų bei hidroksido, nitratai negali būti pažinti reakcijoje su metaliniu aliuminiu šarmingame tarpe pagal § 21-jo nurodymus. Taigi, prieš padarant kalbamąją nitratų reakciją, reikalinga pašalinti amonis; tai atliekama šitaip: tiriamoji substancija suleidžiama su šarmais ir visas mišinys virinamas, kol paliaus ėję amoniako garai (ištirti lakmaus popierėliu!); likusi substancija dabar jau galima bus tirti § 21-jo reakcijoje.

Penktoji analitinė grupė.

§ 216. Penktąją analitinę grupę sudaro natris ($\overset{+}{Na}$), kalis ($\overset{+}{K}$), amonis $\left[\overset{+}{N}H_4\right]$.

Penktoji grupė pasižymi tuomi, kad nė vienas bendrųjų reagentų (HCl, H_2S, Na_2S, $(NH_4)_2S$, NH_3, $(NH_4)_2CO_3$) nepadaro čia nuosėdų.

§ 217. Natrio ir kalio atskyrimas.

Originalų tiriamąjį tirpalą suleidžia su bario chloridu*), o paskui su bario hidroksido tirpalu iki griežtai šarmingos reakcijos, virina, iki paliaus ėjęs amoniako kvapas**); pagaliau filtruoja. Filtratą suleidžia su amoniaku, amonio karbonatu ir amonio oksalatu, virina ir dar sykį filtruoja. Gautąjį čia naują filtratą garina porceleno lėkštelėj iki sauso, o paskui kaitina; liekanas veikia vandeniu ir gautąjį tirpalą dar sykį veikia amoniaku, amonio karbonatu ir amonio oksalatu, tačiau vartodami dabar reagentų mažesnius kiekius; pagaliau filtruoja. Tokiu būdu gautas skystimas garinamas iki sauso, liekanos kaitinamos iki tamsaus raudonumo ir vėl veikiamos vandeniu, skystimas filtruojamas. *Galutinai gautame čia filtrate gali būti tik kalis ir natris.*

Penktosios grupės tyrimas.

§ 218. *Amonio jono identifikavimas.* — Reakcija atliekama pagal § 215-jo nurodymus. *Amonio buvus, raudonas lakmaus popierėlis nusidažo mėlyna spalva.* Reikia tik žiūrėti, kad patys šarmai (NaOH, KOH) nepatektų ant lakmaus popierėlio.

§ 219. *Natrio identifikavimas.* — (i) Jei tiriamame tirpale nėra pirmųjų keturių grupių ir amonio, tai natris pažįstamas šitaip: neutralaus ar silpnai pašarminto***) tiriamojo tirpalo 1—2 ccm suleidžia su lygiu tūriu kalio stibiato tirpalo. *Natrio esant, atsiranda,* keletui minučių praslinkus ir stikline lazdele sieneles patrinus, *baltų kristalinių nuosėdų.*

(ii) Jei tiriamame tirpale būtų aptikti ir kiti metalai, tai natris pažįstamas tik iš liepsnos nudažymo reakcijos (žiūr. § 207). *Natrio esant, liepsnos geltonas nudažymas išsilaiko ketvirtį minutės ar dar ilgiau.*

---

*) Bario chloridas nusodina kenksmingą čia sulfato-SO_4 joną.

**) Jei paliktų nesuardytų amonio druskų, dalis magnio galėtų likti tirpale.

***) Jei tiriamame tirpale būtų palaidos rūgšties, galima neutralizuoti kalio šarmais.

§ 220. *Kalio identifikavimas.* — (i) Jei tiriamame tirpale nėra pirmųjų trijų grupių ir nėra amonio, tai kalis pažįstamas šitaip: neutralaus*) tiriamojo tirpalo 1—2 ccm suleidžia su lygiu natrio 3-valenčio kobalto heksanitrito tirpalo tūriu. *Kalio esant, atsiranda geltonų kristalinių nuosėdų.*

Pastaba. — Magnio, kalcio, bario, cinko, aliuminio, geležies nedideli kiekiai nekenkia čia šiai reakcijai; todėl, sakytų metalų esant, tiriamasis skystimas praskiedžiamas 10—20 sykių vandeniu ir paskui tik suleidžiamas su nedideliu natrio 3-valenčio kobalto heksanitrito kiekiu. Savaime suprantama, jog, sakytų metalų nesant, visai nėra reikalo praskiesti tiriamojo tirpalo.

(ii) Jei tiriamame tirpale gali būti amonis ir kiti kenksmingi metalai, tai kalis pažįstamas tik iš liepsnos nudažymo reakcijos (žiūr. § 210). Kalio esant, liepsna atrodo, žiūrint per indigo storą sluoksnį ar per kobalto mėlyną stiklą, fioletinė ar raudonai fioletinė.

§ 221. **Penktosios grupės schema.**

$\overset{+}{N}H_4$. —

Originali tiriamoji substancija + NaOH. Šildo. Prikiša lakmaus popierėlį.

↓

$\overset{+}{N}H_4$ esant... Mėlynas lakmaus nudažymas

Na. —

a) Pirmųjų keturių grupių ir amonio nesant.

Tiriamasis tirpalas (neutralus ar truputį pašarmintas) + kalio stibiatas. Trina sieneles stikline lazdele.

↓

Na esant... Baltos kristalinės nuosėdos (Na_2HSbO_4)

*) Jei tiriamasis tirpalas turėtų rūgšties perteklių, reikia sušvelni[nti] natrio acetatu; antra vertus, šarmingas tirpalas reikia neutralizuoti ac[etu] rūgštimi.

b) *Pirmųjų keturių grupių metalams ir amoniui esant.*

Įneša originalų tiriamąjį tirpalą (ant platinos vielos) į liepsną.

↓

Na esant... Ryškus, patvarus liepsnos nudažymas geltona spalva

K.—

a) *Pirmųjų trijų grupių ir amonio nesant.*

Neutralaus tiriamojo tirpalo 1 ccm + vandens 10-20 ccm + natrio kobalto heksanitrito 1-3 ccm.

↓

K esant... Geltonos kristalinės nuosėdos ($K_3[Co(NO_2)_6]$)

b) *Pirmųjų trijų grupių metalams ir amoniui esant.*

Įneša originalų tirpiamąjį tirpalą (ant platinos vielos) į liepsną ir žiūri per indigo prizmą ar per kobalto stiklą.

↓

K esant... Raudonai violetinės liepsnos nudažymas

Svarbesnės korektūros klaidos.

Pusl.	Eil.	Išspausdinta	Turi būti
14	7 iš apačios	arba: $Cu + \overset{++}{Zn} =$	arba: $\overset{++}{Cu} + Zn =$
15	18 iš viršaus	rugšties	rūgštis
17	13 „ „	vandeny,	rūgšty,
20	12 iš apačios	druskos tirpalu.*)	druskos tirpalu.**)
20	7 „ „	*) Čia	**) Čia
21	1 „ „	visa	visai
23	18 iš viršaus	dažnai	kartais
37	3 iš apačios	reikia tai	dažnai reikia tai
41	13 „ „	$(NH_4)_3[PO_4.12MoO_3]$;	$(NH_4)_3[AsO_4.12MoO_3]$;
46	13 „ „	kad staniolis*)	kad staniolis***)
46	10 „ „	ir alavo)***),	ir alavo;
58	1 „ „	virimas	virinamas
60	2 „ „	2-valentis	2-valentės
63	2 „ „	galal schemą	pagal schemą
69	14 „ „	bei hidroksidai*);	bei hidroksidai***)
69	6 „ „	*) Suprantamas	***) Suprantamas
85	1 „ „	fioletinės	fioletinis

Be to, 53-me puslapy tryliktoji (skaitant iš viršaus) eilutė: „truputį šildydami; pagaliau visa filtruoja. Į filtratą patenka $SbCl_3$," reikia pakelti aukščiau, kad ji pataptų vienuoliktoji.